UNIV. OF
TORONTO
LIBRARY

Digitized by the Internet Archive
in 2009 with funding from
University of Toronto

http://www.archive.org/details/matematiskfysisk03dans

Science

MATHEMATISK-FYSISKE

MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

3. BIND

MED 2 TAVLER

201233
11.3.26

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920—21

Q
62
D28
bd. 3-4

INDHOLD

1. Undersøgelse af nogle varme Kilder paa Nordisland. Af Thorkell Thorkelsson.
2. Ueber ein elementares Variationsproblem. Von Julius Pál.
3. Et Metals Fordampningshastighed i en Luftart. Af Sophus Weber.
4. Note om Kvægsølvets kritiske Konstanter. Af Sophus Weber.
5. Note über die paaren Zweige einer ebenen Elementarkurve vierter Ordnung. Von C. Juel.
6. Die Elementarfläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten. Von C. Juel.
7. Benzoe- og Toluylsyrernes absolute Affinitet overfor een og samme Base. Af H. N. K. Rørdam.
8. Une méthode de sommabilité par des moyennes éloignées. Par Johannes Mollerup.
9. On the applicability of the gas laws to strong electrolytes. II. By J. N. Brønsted.
10. Note sur une classe de séries trigonométriques. Par Niels Nielsen.
11. Über die magnetische Zerlegung der Feinstrukturkomponenten der Linien des Heliumfunkenspektrums. Von H. M. Hansen und J. C. Jacobsen. Mit 1 Tafel.
12. Über die Unterscheidung zwischen elektrolytischer und metallischer Stromleitung in festen und geschmolzenen Verbindungen. Von G. Hevesy.
13. Über den Zusammenhang zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Flüssigkeiten. Von G. Hevesy.
14. Über die Entdeckung des Aluminiums durch Oersted im Jahre 1825. Von I. Fogh.
15. Zur Kenntnis des Aluminiumamalgams. Von I. Fogh. Mit 1 Tafel.
16. Sur la généralisation du problème de Fermat. Par Niels Nielsen.
17. Bertrands Problem. Af Valdemar Larsen.
18. En Luftstrøms Indflydelse paa et Legemes Fordampningshastighed. Af Sophus Weber.
19. Psychrometrets Teori. Af Sophus Weber.
20. Über die Prozesse »$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$« und »$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$«. Von Carl Faurholt.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 1.

UNDERSØGELSE AF NOGLE VARME KILDER PAA NORDISLAND

AF

THORKELL THORKELSSON

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

Følgende Beretning om Undersøgelsen af nogle varme Kilder i Thingøsyssel og Øfjordsyssel skulde egentlig danne en Fortsættelse af min Afhandling: »The Hot Springs of Iceland«[1], hvor dog kun enkelte Kildegrupper omtales. Imidlertid er der udkommet en sammenfattende Beretning om de islandske varme Kilder af Th. Thoroddsen under Titlen: »De varme Kilder paa Island, deres fysisk-geologiske Forhold og geografiske Udbredelse«[2], hvor flere af de nedenfor omtalte Kilder findes beskrevne. I Thoroddsens Afhandling findes der ikke blot Redegørelse af hans egne Undersøgelser, men ogsaa af andre Forskeres Undersøgelser. Jeg vil derfor i det følgende som Regel nøjes med at henvise til Thoroddsens Afhandling, hvor det drejer sig om tidligere Iagttagelser af Kilderne.

Mine Undersøgelser af de nedenfor omtalte Kilder har jeg af forskellige Grunde kun kunnet udføre lejlighedsvis. De har strakt sig over flere Aar.

De varme Kilder i Reykjahverfi i Thingøsyssel.

Disse Kilder har Thoroddsen ikke selv undersøgt, men i sin foromtalte Afhandling, Side 251—254, har han leve-

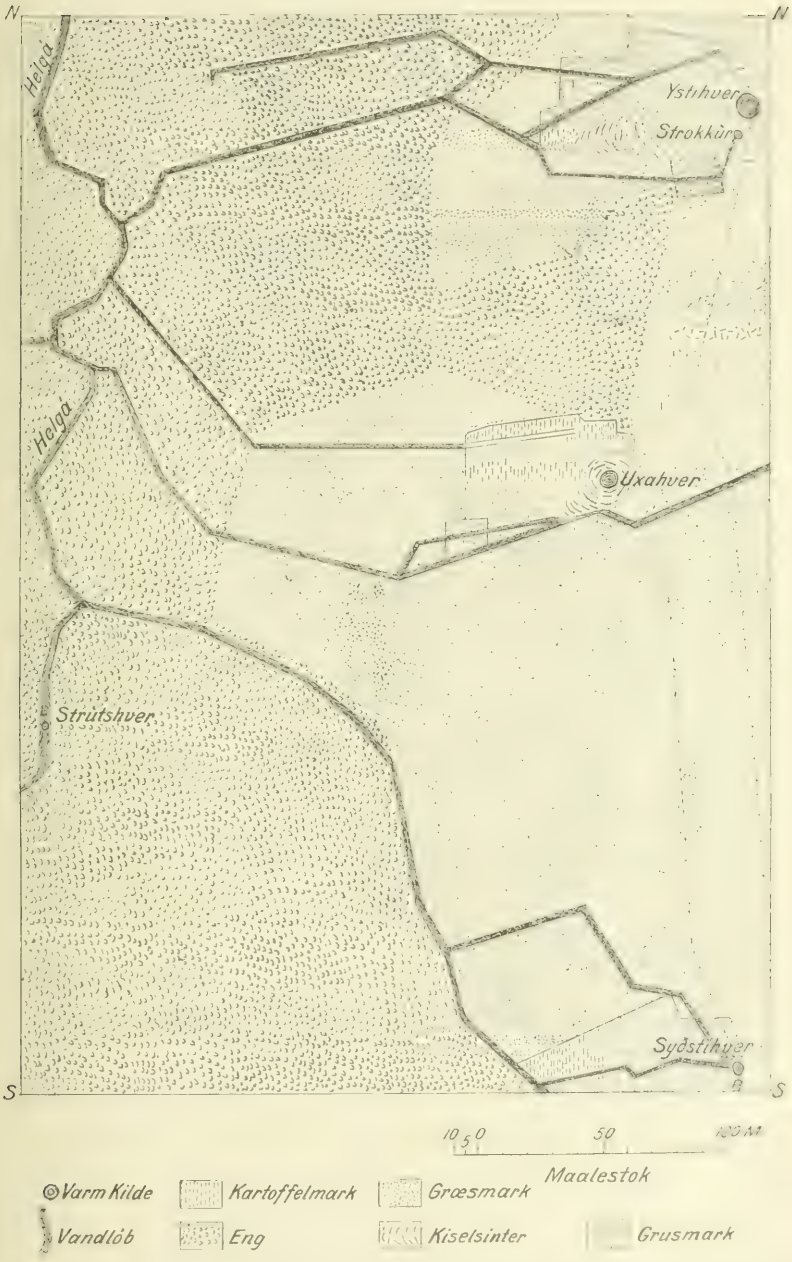
[1] D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, 7. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. VIII. 4. København, 1910.

[2] Oversigt over D. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger. 1910. Nr. 2 og Nr. 3.

ret en sammenfattende Beskrivelse af dem efter tidligere Forskeres Beretninger. Paa nævnte Sted findes ogsaa udforlig Litteraturangivelse. Jeg besøgte disse Kilder Sommeren 1909, men havde den Gang ingen Tid til at foretage Maalinger. I Sommeren 1910 opholdt jeg mig der i 4 Dage, nemlig fra den 27de til den 31te Juli, og foretog da de Maalinger, som her skal drøftes.

I den senere Tid har Kildernes nærmeste Omgivelser undergaaet en væsentlig Forandring, som skyldes Menneskenes Indgriben. Paa dette Sted er nemlig Klimaet saa raat, at Kartoffeldyrkning bliver meget vanskelig og usikker, idet den ofte kan helt mislykkes paa Grund af Frost om Eftersommeren. Man har nu fundet paa at fordele det varme Kildevand gennem smaa Kanaler over et stort Areal, hvor Kartoflerne dyrkes. Herved bliver Jordbunden meget varmere, og Kartoflerne trives af den Grund meget bedre. Ligeledes beskyttes Kartoflerne mod Sommerfrosten; hertil bidrager saavel den opvarmede Jordbund som de hede Vanddampe fra Kilderne og de aabne Kanaler. Hvor Jordbunden ikke egner sig til Kartoffeldyrkning, bliver der dyrket Græs, der ogsaa vokser meget frodigt paa Grund af Varmen. Man har endogsaa i det kolde Foraar 1914, da Sneen laa usædvanlig længe, smeltet Sneen væk paa dette Sted ved Hjælp af det varme Kildevand og faaet Græsset til at gro saa tidlig, at det kunde høstes, inden Græsset paa andre Steder var begyndt at vokse frem. Herved kunde paa denne Egn afhjælpes en ellers alvorlig Fodermangel. Anlægets Bestyrer er Hr. Agronom Baldvin Fridlaugsson, som har været mig behjælpelig paa mange Maader ved disse Undersøgelser, hvorfor jeg skylder ham min bedste Tak.

Hr. Baldvin Fridlaugsson opmaalte Kildeomraadet kort



1. De varme Kilder i Reykjahverfi, opmaalt af Baldvin Fridlaugsson i 1905.

for Anlægets Oprettelse og tegnede deraf et Kort, der med uvæsentlige Ændringer gengives her, Det bemærkes, at N-S Linien ikke er helt sikker.

Kilderne ligger et kort Stykke Vej syd for Gaarden Reykir i Reykjahverfi. De fleste Kilder udspringer nederst i den vestlige Skraaning af et Bjerg, enkelte helt nede i det sumpede Dalstrog. Forøvrigt ses de fleste Kilders indbyrdes Beliggenhed af Kortet.

Længst mod Syd er Sydstihver, der bestaar af to Huller; Kilden har sit Hovedudspring i det nordligste Hul og er uden Kiselaflejring. Ca. 10 m nord for Sydstihver er Kaffihver, en forholdsvis ubetydelig Kilde; denne Kilde findes ikke paa Kortet. I Midten er Uxahver. Kildebassinet er 3,5 m langt og 2,5 m bredt; ifølge E. Henderson[1] skulde det i 1814 være aflangt, 2,4 m (8 Fod) i Tværmaal og i en Dybde af ca. 2,3 m. (7—8 Fod) bøje mod Vest. Ved de af mig foretagne Maalinger stoppede Loddet, naar det kom 2,65 m ned. Paa dette Sted syntes der at være en eller anden Hindring i Kildens Kanal. Rimeligvis svarer dette til den af Henderson omtalte Bøjning mod Vest. Det lykkedes mig dog at faa Loddet forbi denne Hindring indtil 6,3 m Dybde. Jeg ved dog ikke, om denne Dybde er maalt lodret ned eller skraat. Disse Maalinger tyder ikke paa nogen væsentlig Forandring i Kildens Ydre i den forløbne Tid. Længst mod Nord er Bafstofuhver eller Ystihver; det sidste Navn er det mest gængse. Thoroddsen har ikke dette Navn, men derimod Nordurhver, som nu er gaaet af Brug. Forøvrigt er de to Navne omtrent ensbetydende; Nordurhver = Nordkilden eller den nordlige Kilde, Ystihver = Kilden længst mod Nord. Kildens Bassin, der ligesom Uxahvers bestaar af Kiselsinter, er omtrent cirkel-

[1] E. Henderson: Iceland. Edinburgh, 1918. Vol I S. 144.

rundt, 10 m i Diameter. I Følge Hendersons Maalinger var dets Længde fra N—S 10,5 m (34½ Fod) og dets Bredde fra V—Ø 10,1 m (33 Fod). Bassinets Overflade synes derfor ikke at have forandret sig i nævneværdig Grad i de sidste Hundrede Aar. Bassinets Dybde maalte jeg til 8,1 m. Tæt ved Ystihver, Afstand 2,4 m (8 Fod), omtales af Henderson et mindre Hul med ca. 4,4 m (14—15 Fods) Dybde. Nu hedder denne Kilde Strokkur. Bassinets Bredde er 2 m, og dets Længde er 3 m, medens Dybden blev maalt til 2,6 m. Strutshver hedder et Par ubetydelige Kilder, der udspringer i Vandløbet vest for Uxahver. Desuden er der et Damphul ca. 10 m nord for Ystihver; det er for Tiden tildækket. Endelig har vi en isoleret, varm Kilde, Þvottahver, ca. 1 km nord for Ystihver; den findes ikke paa Kortet.

Kilderne fører en betydelig Vandmængde, navnlig de tre Hovedkilder: Ystihver, Uxahver og Sydstihver. Kildevandet er alkalisk og indeholder ingen Sulfider. Kildevandets Indhold af Sulfater synes at aftage imod Syd, idet Þvottahver har lidt, Ystihver kun minimalt, og Uxahver og Sydstihver intet. Kildevandet indeholder ogsaa kun Spor af Chlorider ifølge Prøver, foretagne ved de tre Hovedkilder og Þvottahver.

Jeg søgte at maale Kildevandets Temperatur saavel i Nærheden af Overfladen som dybere nede. Hertil benyttede jeg et Maximumstermometer af Lægetermometer-Typen. Resultatet af Temperaturmaalingerne opføres i følgende Tabel, hvor dog under den sidste Kolonne anføres Vandets Kogepunkt ved paagældende Tryk. Dybde 0 m betyder Overfladen.

TABEL I.

Kilde	Dybde	Temperatur	Kogepunkt
Sydstihver	0,0 m	98°	
»	2,2 -	101,6°	104,8°
Kaffihver	0,0 -	93,5°	
Uxahver	0,0 -	99,5°	
»	2,65 -	101,7°	105,8°
»	»	101,6°	»
»	5,9 -	105°	112,4°
Strokkur	0,0 -	99,5°	
	2,6 -	101,0°	106,0°
Ystihver	0,0 -	98,7°	
»	8,1 -	115,0°	116,4°
»	»	113,3°	»
»	»	111,3°	»
Þvottahver	0,0 -	89,0°	

Overfladetemperaturen i Ystihver er antagelig lidt for lav. Hvor jeg har gjort flere Maalinger af Temperaturen i samme Dybde, har jeg anført dem alle i Tabellen. Den højeste Temperatur er da sikkert den mest paalidelige. De ret store Afvigelser viser, at disse Temperaturer er meget usikre. Forøvrigt var disse Temperaturmaalinger forbundne med store Vanskeligheder, navnlig paa Grund af Springkildernes hyppige Udbrud. Hr. Baldvin Fridlaugsson, der assisterede mig ved disse Maalinger, paadrog sig herved ret alvorlige Brandsaar.

Saavidt mig bekendt foreligger der ikke tidligere Maalinger af Kildernes Temperatur; men mine Maalinger viser, at Temperaturen er meget høj, lige ved Kogepunktet, samt at den vokser ret hurtigt med Dybden. Den største Dybdemaaling ved Uxahver er, som før bemærket, usikker.

Tidligere Beskrivelser af denne Kildegruppe har navnlig behandlet Kildernes Eruptioner, hvilket er naturligt, da de er de eneste Springkilder i Nordisland og desuden ofte har sprudet ret højt. Mest bekendt er Uxahver for sine Udbrud. Allerede i 1699 sprudede Kilden ret højt (12 Fod),

og dette synes at være den gængse Udbrudshøjde i det 18de Aarhundrede. I Begyndelsen af det 19de Aarhundrede angives Udbrudene en Del højere (20 Fod), men synes efterhaanden at synke ned til den samme Højde som før (12 Fod). Omkring 1870 er dog Udbrudene undertiden 20—30 Fod, men som oftest 10—16 Fod. Efter Jordskælvene i 1872 hørte Uxahver op med at sprude. Hvornaar den igen begyndte at springe, har jeg ikke erfaret, men Baldvin Fridlaugsson har meddelt mig, at i 1904 sprudede den 3 m højt omtrent hvert 5te Minut. Han lod da Afløbsrenden uddybe, hvorved Vandoverfladen i Bassinet sænkedes $^1/_4$ m. Dette havde til Følge, at Intervallerne blev kortere, 2—3 Minutter, og samtidig blev Udbrudshøjden mindre, kun lidt over 2 m. Under mit Besøg var Intervallerne mellem Udbrudene temmelig variable, men blev ikke maalt.

Sydstihver omtales i de ældre Beskrivelser som en Springkilde, der kaster Vandet 3—8 Fod højt. Sædvanligvis deltog begge Hullerne i disse Udbrud, idet de undertiden sprudede samtidig, til andre Tider vekselvis. Medens jeg var tilstede, havde Sydstihver ingen virkelige Udbrud, men var stadig i stærkt Kog. Kogningen syntes at have periodiske Maxima, hvorved Vandet i Bassinets Midte hævede sig ca. $^1/_2$ m over den sædvanlige Vandoverflade. Den skal dog undertiden om Sommeren sprude 1—2 m højt. Paa de andre Tider af Aaret spruder den ikke. Det er navnlig det nordligste Hul, som er virksomt. Som Regel foregaar Luftudviklingen i det sydligste Hul roligt; kun enkelte Gange koger det voldsomt, samtidig med at Kogningen i det nordligste Hul aftager. Det ser altsaa ud, som om den termiske Virksomhed undertiden flytter sig fra det nordligste Hul til det sydligste.

Ystihver synes i de sidste to Aarhundreder at have været meget lidt virksom som Springkilde, idet dens Udbrud sjælden omtales. Den sprudede dog enkelte Gange 8 Alen højt, efter hvad man fortalte, helst før Uvejr. Ifølge Meddelelse fra Hr. Baldvin Fridlaugsson sprudede Ystihver meget sjælden før 1904. Udbrud fandt kun Sted lige før store Vejrforandringer. B. Fridlaugsson saa kun et af disse Udbrud og anslaar dets Højde til 4—5 m. Han lod nu hugge en Afløbsrende i Bassinets Rand, hvorved Kildens højeste Vandstand sænkedes $^1/_4$ m. Dette havde den Indflydelse paa Kildens eruptive Virksomhed, at Udbrudene blev baade større og hyppigere. Ystihver er for Tiden en særdeles virksom Springkilde, hvis nuværende eruptive Aktivitet altsaa sandsynligvis maa tilskrives den Niveausænkning, som B. Fridlaugsson lod foretage i 1904.

Jeg forsøgte under mit Besøg i 1910 at bestemme, om Kildens Udbrud var regelmæssig periodiske. Da ethvert Udbrud er meget kortvarigt og Pauserne ogsaa korte, fik jeg ikke Tid til at maale Udbrudets Varighed, men maatte nøjes med at angive Klokkeslettet, naar Udbrudet var paa sit højeste. Udbrudenes Højde er ogsaa meget variabel, jeg søgte derfor samtidig med Udbrudsperioden at bestemme Springenes Højde, for at se, hvorvidt denne har Indflydelse paa det følgende Interval mellem Udbrudene. Den første Observationsdag blev Springenes absolute Højde ikke maalt, idet jeg nøjedes med at inddele Udbrudene efter deres Højde i 3 Klasser, nemlig lave, middelhøje og høje, der i Tabel II betegnes henholdsvis med l, m og h.

TABEL II.

Ystihvers Udbrud den 27de Juli 1910. Barometer 749 mm Hg. Luftens Temperatur 7° C.

Tid	Udbrudets Art	Tidsdifferens	Tid	Udbrudets Art	Tidsdifferens	Tid	Udbrudets Art	Tidsdifferens
6h p.m. 50m 11s	l		7h p.m. 0m 0s	l		7h p.m. 5m 0s-6s	m	6s
		66s			6s			0s
» 51m 17s-30s	l	13s	» » 6s	l		» » 6s	h	
		10s			13s			44s
» » 40s			» » 19s	m		» » 50s-60s	l	10s
		35s			46s			0s
» 52m 15s	m		» 1m 5s-17s	l	12s	» 6m 0s-5s	m	5s
		6s			0s			4s
» » 21s	h		» » 17s	m		» » 9s	m	
		14s			16s			4s
» » 35s	h		» » 33s	m		» » 13s-16s	m	3s
		75s			34s			24s
» 53m 50s	l		» 2m 7s-20s	l	13s	» » 40s-45s	l	5s
		64s			0s			33s
» 54m 54s	l		» » 20s			» 7m 18s-30s	m	12s
		14s			17s			19s
» 55m 8s	m		» » 37s	h		» » 49s-51s	l	2s
		24s			9s			9s
» » 32s-41s	l	9s	» » 46s	h		» 8m 0s	l	
		25s			16s			14s
» 56m 6s	m		» 3m 2s	m		» » 14s	l	
		54s			0s			9s
» 57m 0s	l		» » 2s-26s	l	24s	» » 23s	l	
		16s			0s			15s
» » 16s	h		» » 26s-30s	m	4s	» » 38s-42s	l	4s
		16s			16s			16s
» » 32s	h		» » 46s	h		» » 58s	l	
		61s			4s			7s
» 58m 33s	l		» 50s-60s	m	10s	» 9m 5s-8s	l	3s
		3s			5s			9s
» » 36s	m		» 4m 5s	l		» » 17s	m	
		40s			11s			7s
» 59m 16s-36s	l	20s	» » 16s	l		» 24s-45s	l	21s
		17s			14s			
» » 53s-56s	l	3s						
		4s						

Naar der i ovenstaaende Tabel staar et Bindetegn mellem Sekunderne, f. Eks. 57m 17s-30s, saa menes dermed, at i disse 13 Sekunder har Kilden sprudet uafbrudt, altsaa uden at Vandsøjlen nogensinde er faldet ned.

TABEL III.

Ystihvers Udbrud den 31te Juli 1910. Barometer 751 mm Hg. Luftens Temperatur 9° C.

Tid	Interval	Højde m	Tid	Interval	Højde m
11h a.m. 46m 0s		1,0	11h a.m. 59m 5s		1,6
	80s			85s	
» 47m 20s		1,7	12h p.m. 0m 40s		0,8
	10s			65s	
» » 30s		0,8	» 1m 45s		0,8
	50s			55s	
» 48m 20s		1,4	» 2m 40s		1,2
	55s			65s	
» 49m 15s		1,5	» 3m 45s		0,8
	65s			135s	
» 50m 20s		0,8	» 6m 0s		6,0
	65s			110s	
» 51m 25s		1,4	» 7m 50s		0,8
	75s			50s	
» 52m 40s		1,4	» 8m 40s		1,2
	70s			65s	
» 53m 50s		1,6	» 9m 45s		0,8
	62s			45s	
» 54m 52s		1,5	» 10m 30s		3,4
	4s			95s	
» » 56s		1,5	» 12m 5s		1,0
	49s			105s	
» 55m 45s		0,8	» 13m 50s		1,6
	10s			30s	
» » 55s		1,1	» 14m 20s		0,8
	70s			80s	
» 57m 5s		0,8	» 15m 40s		0,8
	130s				

Baldvin Fridlaugsson har senere udført Maalinger af Ystihvers Udbrudshøjde og Periode. I hans Maalinger blev dog Tiden kun bestemt paa et halvt Minut nær; men denne Tidsbestemmelse er dog for unøjagtig til at give Oplysninger om mindre Variationer i Udbrudsperioden, da Kilden spruder omtrent hvert Minut. Jeg undlader derfor at gengive B. Fridlaugssons Maalinger in extenso, men sammenfatter under et de Udbrud, der blev iagttagne i et

bestemt Tidsrum, sædvanlig 20 Minutter, og klassificerer dem efter Højden, idet jeg for Aprilmaalingernes Vedkommende sætter i samme Klasse de Springhøjder, der er paa det nærmeste det samme Multiplum af $1^1/_2$ Fod, for Maimaalingernes Vedkommende af 3 Fod.

Baldvin Fridlaugssons Maalinger opføres i Tabel IV og Tabel V.

TABEL IV.

Observations Tiden	Antallet af Udbrud, hvis Højde var $1^1/_2$	3	$4^1/_2$	6	$7^1/_2$	9	$10^1/_2$	12	$13^1/_2$	15	$16^1/_2$ Fod	Samlet Antal Udbrud	Gennemsnitsperioden
$^{25}/_4$ 1911.													
10h 0m-10h 20m	5	8	2	4	4	»	»	»	1		»	24	50s
10h 20m-10h 40m	5	4	3	1	4	1	1	»	»	»	»	19	63s
10h 40m-11h 0m	1	5	3	4	»	»	1	1	»	1	»	16	75s
10h -11h	11	17	8	9	8	1	2	1	1	1	1	59	61s
$^{27}/_4$ 1911.													
4h 0m- 4h 20m	8	8	1	2	2	»	1	»	»	»	1	23	52s
4h 20m- 4h 40m	5	5	1	1	4	1	1	»	»	»	»	18	67s
4h 40m- 5h 0m	2	7	3	1	3	»	»	»	1	»	»	17	71s
4h - 5h	15	20	5	4	9	1	2	»	1	»	»	58	62s
$^{28}/_4$ 1911.													
1h 45m- 2h 5m	6	3	2	2	»	»	»	»	1	»	»	14	64s
2h 0m- 2h 20m	7	5	1	»	»	»	»	»	1	»	»	14	86s
2h 20m- 2h 40m	9	8	»	»	»	»	»	»			»	17	71s
2h 40m- 3h 0m	4	6	2	2	2	»	»	»	»	»	»	17	71s
1h 45m- 3h	26	22	5	4	2	»	»	»	2	»	»	62	73s
$^{29}/_4$ 1911.													
1h 50m-12h 3m	1	3	1	1	—	»	1	»	»	»	»	7	111s

TABEL V.

Observations Tiden	Antallet af Udbrud, hvis Højde var 3	6	9	12	15	18	21	24	27	30	33	36 Fod	Samlet Antal Udbrud	Gennemsnitsperioden
$^{12}/_{5}$ 1911.														
10h 32m-10h 52m	11	7	»	»	1	»	1	»	»	»	»	»	20	60s
10h 52m-11h 14m	5	8	3	»	»	1	»	»	»	»		1	18	73s
6h 40m- 7h 0m	10	8	»	»	1	»	»	»	»	»	»	»	19	63s
7h 0m- 7h 20m	4	8	1	1	»	»	»	»	»	»	»	»	14	86s
7h 20m- 7h 42m	7	6	1	1		»		»		»			15	88s
	37	37	5	2	2	1	1	»	»	»	»	1	86	72s
$^{13}/_{5}$ 1911.														
2h 20m- 2h 28m	3	2	1	»	»	»	»	1	»	»	»	»	7	69s
$^{16}/_{5}$ 1911.														
11h 50m-12h 10m	4	1	1	1	2	»	»	»	»	»	»	1	10	120s
12h 10m-12h 30m	3	»	4	1	1	»	»	»	»	»	»	»	9	133s
12h 30m- 1h 0m	1	3	1	2	»	1	2	»	»	»	»	»	10	180s
11h 50m- 1h 0m	8	4	6	4	3	1	2	»	»	»	»	1	29	145s

Vedrorende Udbrudsperioden i de forskellige Tabeller maa det bemærkes, at de ikke behøver at referere sig til de samme Slags Udbrud, da der hos denne Kilde ingen skarp Grænse findes mellem de mindste Udbrud og stærk Kogning. Det er derfor en Skønssag, hvor langt nede man sætter Grænsen for Udbrudene. I Tabel III er den nederste Grænse 0,8 m, i Tabel II og IV antagelig 0,3 m og i Tabel V antagelig 0,7 m. Naturligvis har det Indflydelse paa den iagttagne Udbrudsperiode, hvor langt nede man sætter Grænsen.

Intervallerne i Tabel II danner en Særstilling, idet de gennemgaaende er meget kortere end i de andre Tabeller. Aarsagen hertil maa, foruden den nysnævnte nederste Grænse for Springhøjderne, søges i den Omstændighed, at Kildens Udbrud ofte bestaar ikke af vedvarende og uafbrudt Opslyngen af Vandmasserne, men derimod af enkelte, adskilte Vandstraaler, der følger tæt paa hinanden.

Det bliver en Skønsag, hvorvidt man vil anse disse Vandstraaler for at tilhøre det samme Udbrud.

I Tabet II har jeg ofte regnet de enkelte Vandstraaler, selvom de fulgte hurtigt efter hinanden, for selvstændige Udbrud. Senere hen, da jeg samtidig skulde maale Springhøjden, fik jeg sædvanligvis ikke Tid til at notere de enkelte Vandstraaler, der blev udslynget af Kilden med korte Mellemrum. Jeg maatte da nøjes med Tids- og Højdemaaling af den højeste Vandstraale, medens de andre blev ladet ude af Betragtning som tilhørende det samme Udbrud. En Undtagelse danner de 3 korte Intervaller paa 4 og 10 Sekunder i Tabel III. Sandsynligvis maa de opfattes som Intervaller mellem to Vandstraaler i det samme Udbrud, for at bringes i Overensstemmelse med den gængse Opfattelse af Udbrud under disse Maalinger. Paa denne Maade bliver Variationerne i Perioden forholdsvis smaa, idet de svinger mellem Ydergrænserne 30 Sek. og 135 Sek. og den mest hyppige Periode er 65 Sek., medens Perioden i Gennemsnit er 74 Sek.

For at de to Observationsrækker i Tabel II og III skal kunne sammenlignes, maa vistnok flere som selvstændige anførte Udbrud i Tabel II antages at tilhøre et og det samme Udbrud, og maa derfor udslettes med Undtagelse af det, som skal repræsentere Udbrudet. Ved at gennemgaa Tabellen i dette Øjemed, har jeg villet antage, at de ved fede Typer udhævede Sekunder var Tidspunkterne for de saaledes sammensatte Udbrud. Perioden bliver da: 79, 65, 75, 78, 58, 86, 64, 60, 43, 74, 73, 60, 80, 70, 74 og 107 Sekunder, eller i Gennemsnit 72 Sekunder. Paa denne Maade bliver da Variationerne i Periodens Længde ogsaa her forholdsvis smaa og Middeltallet af Periodens Længde omtrent det samme som i Tabel III. I Virkeligheden er

Perioden dog sandsynligvis lidt større den 27de Juli end den 31te, da jeg som før omtalt medtog lavere Udbrud den første Dag. De af B. Fridlaugssons Maalinger udregnede Perioder svarer til Perioder af samme Størrelsesorden og synes at være uden større Variationer. Det forekommer mig derfor, at man kan sige, at Ystihver har nogenlunde regelmæssig periodiske Udbrud, eller om man hellere vil, periodiske Maxima af Udbrudsvirksomheden. Perioden kan forandre sig lidt fra Dag til Dag, men synes efter gjorte Maalinger som Regel at være 1 à 2 Minutter. Meget tyder paa, at Perioden er længere paa de Dage, hvor Kilden har høje Udbrud.

De Udbrud, som jeg var Vidne til, formaaede ikke at tømme Kildens Bassin for dets Vandindhold, hvilket dog er Tilfældet med Stóri Geysir og de fleste Islandske Springkilder, som jeg har set. Aarsagen hertil maa være den, at Ystihvers Bassin er for stort i Forhold til det underjordiske Kanalsystem. De fra Dybet opadstigende Kildeluftblærer, der for en kort Tid forstyrrer Ligevægten i Kildens Kanaler og bevirker de kortvarige Udbrud, formaar ikke at udløse saa store Mængder Vanddampe og Kildeluft, der har ophobet sig i Kildens Kanaler og Kaviteter, at de kan vedligeholde et længere Udbrud og tømme Bassinet. Det Tryk, der i Slutningen af Udbrudet udøves af Vandmasserne i Bassinet, kvæler Udbrudet, førend de underjordiske Kræfter har raset ud; men dette Vandtryk er varierende alt efter Udbrudets Forløb, og følgelig vil Temperaturen i Dybet samt den Kildeluftmængde, der befinder sig nede i Kanalerne ved Slutningen af Udbrudet, ogsaa variere. Men Pausens Længde synes netop at afhænge af disse to Faktorer: Kildeluften og Temperaturen. Thi som

jeg for[1] har søgt at vise, maa man antage, at Udbrudene bevirkes derved, at de Kildeluftblærer, der baner sig Vej op gennem Kanalerne, bliver saa store og mange, at de forstyrrer Ligevægten. Og jo større den opsamlede Kildeluftmængde er ved Udbrudets Slutning, desto før opnaar Kildeluftblærerne tilstrækkelig Størrelse; men da Kildeluften i disse Blærer altid er mættet med Vanddampe, maa Blærernes Størrelse ogsaa meget afhænge af Temperaturen, der betinger Damptrykket. Herved forklares de ovenfor omtalte Variationer i Udbrudsperioden. Paa den anden Side er det forstaaeligt, at disse Variationer er af underordnet Betydning overfor Udbrudsperiodens gennemsnitlige Længde.

Hvis det forholder sig rigtigt, at de opadstigende Kildeluftblærer foraarsager Udbrudene ved de Ligevægtsforstyrrelser, som de afstedkommer, bliver det forklarligt, at det Tryk, som hviler paa disse Blærer, har Indflydelse paa Kildens Udbrud. Det er bekendt, at de islandske Springkilder paavirkes af Vejret. Ystihver er efter B. Fridlaugssons Mening ogsaa stærkt paavirket af Vejret og Barometerstanden. I klart, roligt Vejr er Udbrudene regelmæssige, de fleste af meget nær den samme Højde; men de højeste Udbrud finder gerne Sted, naar Barometret enten stiger eller falder. Man siger da, at Kilden er »godt oplagt«. B. Fridlaugsson foretog sine Maalinger, naar han mente, at Kilden var »godt oplagt«. I de ældre Beretninger om Ystihvers Udbrud fortælles, at den sprudede helst før Uvejr; rimeligvis er dette ensbetydende med, at den sprudede kun, naar Barometerstanden var lav. Man maa slutte deraf, at lavt Tryk begunstiger Kildens Udbrud. Men dette er netop i Overensstemmelse med den Antagelse, at det er Kildeluft-

[1] l. c. 59—67.

blærerne, som foraarsager Udbrudene. Ved lavt Tryk bliver Blærerne større og har lettere ved at udfylde Kanalerne og ophæve Ligevægten. En mærkværdig Bekræftelse herpaa synes de af B. Fridlaugsson foretagne Niveausænkninger at være. Niveausænkningen i Ystihvers Bassin svarer til en Trykformindskelse paa 2 cm Kvægsølv, d. v. s. naar Barometerstanden nu er 760 mm, er Trykket nede i Kildens Kanaler det samme som før ved 740 mm Barometerstand. Niveausænkningen har derfor efter al Sandsynlighed hovedsagelig virket paa Kildens Udbrudsvirksomhed gennem den opstaaede Trykformindskelse. En medvirkende Aarsag har dog sandsynligvis ogsaa været, at Afkølingen fra Kildens Overflade er blevet formindsket ved Vandoverfladens Sænkning. Paa Uxahver havde Niveausænkningen og den deraf følgende Trykformindskelse en lignende Virkning; Udbrudene blev hyppigere, og som Følge deraf blev de samtidig mindre kraftige.

Af det foregaaende fremgaar, at man i nogle Tilfælde kan forøge en Springkildes Aktivitet ved at sænke Vandoverfladen i Kildebassinet. Man har tidligere kendt Midler til at faa Springkilder til at springe. Flere Springkilder, f. Eks. Stóri Geysir, spruder nemlig, naar man bringer Sæbe i tilstrækkelig Mængde i Kildebassinet. Sæbens Virkning maa antages at bero enten derpaa, at Sæbeopløsningen formindsker Fordampningen, hvoraf følger, at Afkølingen bliver mindre og Kildens Temperatur i det hele taget højere, eller, hvad der er mere sandsynligt, derpaa, at den Ændring i Kildevandets Overfladespænding, som følger af Sæbens Opløsning, indvirker paa Luftblærernes Størrelse i den Retning, at de lettere bringer Kilden ud af Ligevægt (sammenlign Sæbevands Skummen).

Ystihver er for Tiden den største Springkilde paa Nord-

island. Det højeste Udbrud, som jeg har maalt, er ifølge Tabel III 6,0 m. B. Fridlaugsson har maalt to Udbrud af Højde 36 Fod = 11,3 m og et 8,6 m, men han tilføjer, at han ikke har maalt Kildens højeste Udbrud, som han vil anslaa til ca. 15 m.

Til Analyse af Kildeluften benyttede jeg det Luftanalyseapparat, der er afbildet i W. Hempels Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900. Side 49, Fig. 331, i Forbindelse med Absorptionspipetter.

Luftprøverne blev opsamlede paa samme Maade som paa min Rejse i 1904[1], og paa Stedet forvissede jeg mig om, at Kildeluften ikke indeholdt Svovlbrinte. Men forøvrigt blev benyttet: Kaliumhydroxydopløsning til Absorption af Kulsyre, pyrogallussur Kali til Absorption af Ilt. Til Forbrænding af Brint og Methan under Tilsætning af Ilt benyttede jeg Cl. Winklers Palladiumrør. Brint blev fjærnet ved svag Opvarmning, Methan ved stærk Opvarmning. Ved Forsøg i Forvejen havde jeg forvisset mig om, hvor højt Kapillarrøret skulde opvarmes, for at Brinten alene skulde forbrændes. Til Kontrol for Methanbestemmelsen blev den ved Forbrændingen opstaaede Kulsyremængde bestemt.

Kildeluften viste sig at have følgende Sammensætning i Rumfangsprocent:

TABEL VI.

	Þvottahver	Kaffihver	Sydstihver
CO_2	0,3	9,4	8,0
H_2	»	0,1	»
CH_4	0,5	0,25	0,2
O_2	»	0,25	10,0
R	99,2	90,0	81,8
	100,0	100,0	100,0

R. i Tabel VI betyder Kvælstof + de inaktive Luftarter. Ved Sammenligning med mine tidligere[2] Analyser af

[1] l. c. S. 37. [2] l. c. S. 49.

islandsk Kildeluft ses, at denne Kildegruppe, navnlig de to sidste Kilder, ligner nærmest Grafarbakkahverir, hvad Kildeluftens Sammensætning angaar. Kildeluftens Indhold af Kulsyre markerer her ligesom Grafarbakkahverir Overgangsstadiet mellem Svovlkilder og Kvælstofkilder. Svovlkilderne, hvis Kildeluft indeholder ca. 26 % af Brint og Svovlbrinte og ca. 71 % af Kulsyre, staar sikkert den vulkanske Virksomhed nærmest, medens Kvælstofkilderne, hvis Kildeluft næsten udelukkende bestaar af Kvælstof og inaktive Luftarter, danner Afslutning paa den termiske Virksomhed. Til de sidste hører vistnok de fleste alkaliske, islandske »Volgrur« og »Laugar« som er Termer, hvis Temperatur sjældent overstiger 70° C.

Ved de sure Svovlkilders Overgang til de alkaliske Kvælstofkilder synes Brinten og Svovlbrinten først at forsvinde, og samtidig med at Kvælstofindholdet vokser, tager Kulsyremængden af. Kulsyreresten hos de alkaliske Termer maa vistnok opfattes som Vidnesbyrd om disse Kilders nære Forbindelse med det vulkanske Arnested. Det er derfor næppe en Tilfældighed, at de fleste alkaliske Kilder med Kulsyreudvikling netop tilhører Kildegrupper med meget energisk termisk Virksomhed og mange Springkilder. Den isolerede Þvottahver har aldeles forsvindende Kulsyre og ligner altsaa ogsaa i denne Henseende »Laugar«.

Sydstihvers Kildeluft udviser en betydelig Mængde Ilt (10 %). Dette synes at bekræfte den Regel, at Kildeluft hidrørende fra periodiske Kilder indeholder Ilt. Jeg har tidligere bemærket, at dette stemmer godt med Forholdene paa Hveravellir, og jeg har antaget[1], at Kildernes Periodicitet var en direkte Aarsag til Iltens Tilstedeværelse. Den kan tænkes presset ind i Kildens Kanaler ved en Slags

[1] l. c. S. 74.

Pumpevirkning, der udøves af det vekslende Tryk i de periodiske Kilders Kanaler.

Alle de analyserede Luftprøver udviser en Smule Methan, hvilket bekræfter mine tidligere analytiske Resultater vedrørende Tilstedeværelsen af Methan i islandsk Kildeluft. Da man ikke før havde fundet Methan i den islandske Kildeluft, var jeg[1] i Tvivl om, hvorvidt mine Analyser med Hensyn til Methan svarede til de faktiske Forhold. Jeg har nu ikke længer Grund til at mistænke mine Analyser i saa Henseende, da jeg i Anvendelse af Winklers Rør mener at have en sikker Methode til Bestemmelse af Methan.

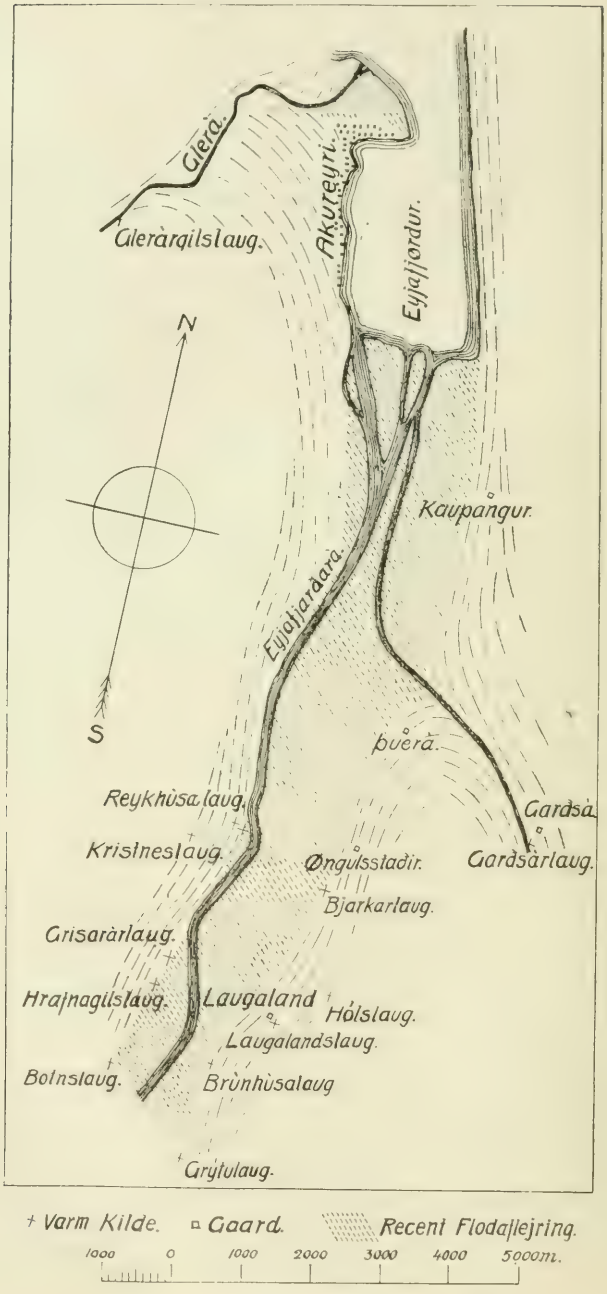
Til Bestemmelse af Kildeluftens Radioaktivitet benyttede jeg den samme Undersøgelsesmethode som paa min Rejse i 1906. Da Methoden er udførlig beskrevet i »The Hot Springs« S. 21—38, skal jeg indskrænke mig til at meddele Resultaterne. Vedrørende den benyttede Enhed henvises til min før citerede Afhandling.

TABEL VII.

Kilde	Radioaktivitet
Þvottahver	3,21
Kaffihver ($^{29}/_{7}$)	1,50
» ($^{30}/_{7}$)	1,53
Sydstihver	2,44

Skønt disse Kilder med Hensyn til Kildeluftens-Sammensætning meget lignede Grafarbakkahverir, er deres Radiumemanationsindhold dog meget mindre, idet Grafarbakkahverirs Emanation i 1906 var i Gennemsnit 6,22. Ogsaa de koghede Kilder i Nærheden af Laugarás havde den Gang større Emanationsindhold, 4,18 i Gennemsnit, skønt deres Kildeluft foruden Kvælstof og inaktive Luftarter kun indeholder ca. $^{1}/_{2}$ % Methan. Derimod indeholdt de ca. 65° varme Kvælstofkilder ved Reykir i Skagafjørdur mindre Emanation, nemlig 1,48 i Gennemsnit.

[1] l. c. S. 72—73.



2. De varme Kilder i Akureyris Omegn.

De varme Kilder i Øfjordbygden.

Th. Thoroddsen[1] bemærker, at »i Øfjordbygden findes mange lunkne varme Kilder, men de er mærkelig nok lidet kendte.« Han synes ikke selv at have undersøgt disse Kilder og omtaler kun faa af dem, idet han alene henholder sig til andres Beskrivelse af dem. Jeg syntes derfor, at der var Grund til nærmere at undersøge dem, og har i den Anledning besøgt alle de varme Kilder i Akureyris Omegn, som jeg har hørt omtalt af Folk, der bor paa denne Egn. I det følgende gives en kort Beskrivelse af disse Kilder. Kildernes indbyrdes Beliggenhed ses af Kort 2.

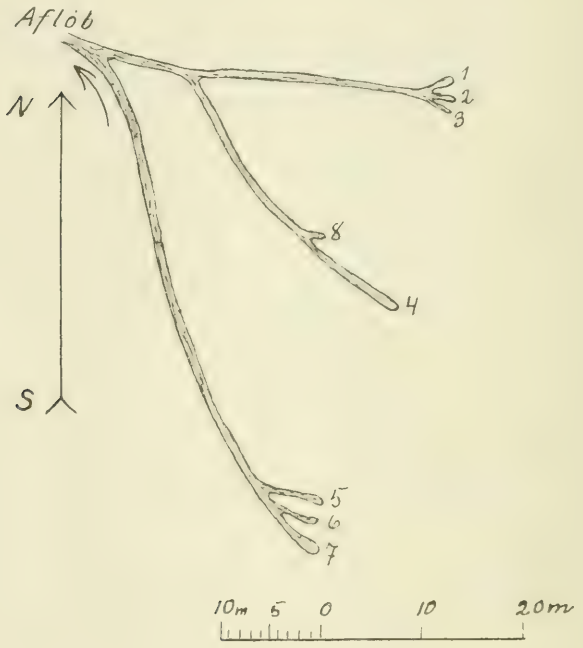
1. Gardsárlaug. I Laugarhvammur SSV for Gaarden Gardsá findes en lunken Kilde nede i den Kløft, der gennemløbes af Aaen Gardsá (Þverá). I September 1910 var Kildens Temperatur 19,7°. Kilden er alkalisk, og dens Højde over Havet er ca. 95 m.

2. Bjarkarlaug. Det er egentlig ikke en Kilde, men en Kildegruppe, bestaaende af nogle ubetydelige lunkne Kilder. De udspringer nedenfor Gaarden Bjørk i den østlige Rand af det sumpige Lavland, der danner Øfjorddalens Bund. Kilderne er i en Linie fra S—N, og deres Højde o. H. er ca. 7 m. Kildevandet synes opblandet af det omkringværende Mosevand, der naturligvis har Indflydelse paa Temperaturen. Det sydligste Hul synes mindst opblandet af det kolde Mosevand; dets Temperatur var i September 1910 27,5° C. Samtidig maaltes Temperaturen i to andre Huller henholdsvis 24,0° og 19,5°.

3. Holslaugar. Det er en Kildegruppe øst for Gaarden Holl, bestaaende af 8 Kilder, hvis indbyrdes Beliggenhed kan nogenlunde ses af Kortskitse 3. Stedets Højde o. H. ca. 90 m. I Bjærgskraaningen øst for Kilderne kom-

[1] l. c. S. 249

mer til Syne et Basaltlag, der hæver sig 20 m op over det Sted, hvor Kildegruppen findes. I September 1910 var Kildernes Temperatur: Nr. 1 47,5°; Nr. 2 45°; Nr. 3 37,5°; Nr. 4 44°; Nr. 5 44,5°; Nr. 6 45,5°, Nr. 7 42,5°. Nr. 8 blev ikke maalt. Kildernes Vandmængde er ubetydelig.



3. Holslaugar.

4. Laugalandslaug. Det er en enlig, varm Kilde SØ for Gaarden Sydra-Laugaland i Øfjorddalen, ca. 70 m o. H. Kildens Vandmængde blev ikke maalt, men den er betydelig. Kildevandet, som i 1910 var 54°, indeholder Karbonater, lidt Chlorider, men næsten ingen Sulfater. Kildeluften blev analyseret og viste sig kun at bestaa af Kvælstof og inaktive Luftarter; dens Indhold af Radiumemanation 1,19.

5. Brunhusalaug. Det er en ret vandrig alkalisk Kilde, hvis Temperatur i 1910 var 65,4°. Kildevandet indeholder lidt Karbonater, men kun minimalt Chlorider og Sulfater. Kilden udspringer ca. 30 m o. H., og omkring dens Udspring er der opdyrket Kartoffelmark, der drager Fordel af Kildevarmen.

6. Grýtulaug. Denne Kilde findes nederst i Tunet (Hjemmemarken) tilhørende Gaarden Gryta. Kilden, hvis Højde o. H. er ca. 20 m, er alkalisk og 33,3° varm (1910). Kildevandet indeholder lidt Karbonater og Chlorider som Spor. Ingen Sulfater.

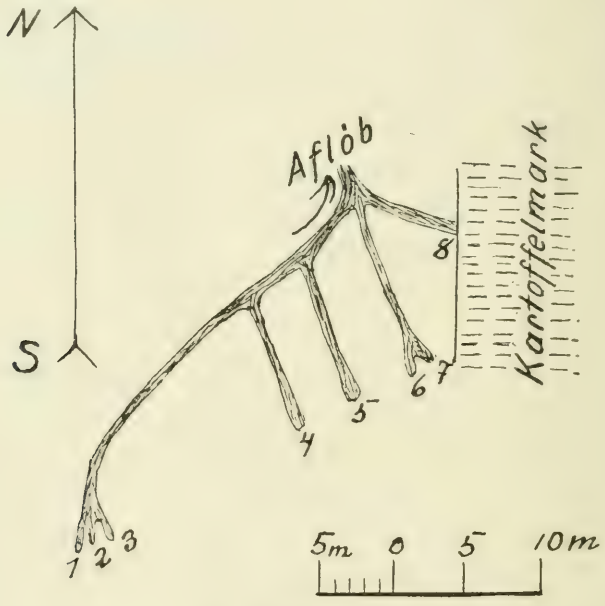
Alle de ovenfor nævnte varme Kilder befinder sig paa Ofjorddalens østlige Side. Den førstnævnte, Gardsárlaug, i en Sidedal ved Navn Gardsárdalur.

Paa Øfjorddalens vestlige Side findes følgende varme Kilder:

7. Botnslaug, en alkalisk Kilde, der udspringer ca. 13 m o. H. paa Lavlandets vestlige Rand, omtrent lige overfor Brunhusalaug. Dens Beliggenhed er lige ved Vejen syd for Gaarden Hrafnagil, men øst for Gaarden Botn. Kilden er aflang, med Længderetning fra N—S, og dens Omkreds er rektangulær opbygget af Sten. Kildeluften synes navnlig at udspringe fra 3 Huller i Kildens Bund. Disse Huller ligger i en ret Linie fra N—S, Kilden synes hovedsagelig at have sit Udspring i det sydligste Hul. I 1910 fandt jeg Temperaturen der 49,6°; derimod i 1914 57° og i 1917 57,2°. Den højeste Temperatur i den nordlige Del af Kildebækkenet var i 1910 46,5°, i 1917 54,2. Det lader altsaa til, at Kildens Temperatur i 1917 er 7,6° højere end i 1910, med mindre mine Temperaturmaalinger i 1910 er for lave, hvad der ikke er helt udelukket, da Temperaturen er vanskelig at maale; thi saa snart man fjærner Ter-

mometret en Smule fra selve Udspringet, saa synker Temperaturen flere Grader paa Grund af Vandets Afkøling i Bassinet.

Lige ved Siden af Kildens Afløb mod Øst, ca. 1 m fra selve Kilden, er der et lille Hul med Luftudvikling. Dets Temperatur var i 1914 58,2°, i 1917 56,0°.



4. Hrafnagilslaug.

I Følge Thienemann's Maaling havde Botnslaug i 1820 en Temperatur af 42°.

8. Hrafnagilslaug. Det er en Kildegruppe, der er omtrent lige saa langt nord for Hrafnagil som Botnslaug er syd for samme Gaard. Kilderne grupperer sig langs den nordlige Rand af en Grushøj, ca. 10 m o. H. Kildevandet er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, ogsaa Sulfater og Chlorider i smaa Mængder. Kildernes indbyrdes Beliggen-

hed ses af Kortskitse 4. Nr. 1, 2 og 3 er længst mod Sydvest; de 2 førstnævnte har intet Afløb; Nr. 3 fører en Smule Vand. I Nr. 4 er der lidt mere Vand. Nr. 5 har ogsaa meget lidt Vand. Nr. 6 og 7 er egentlig een Kilde, som har sit Hovedudspring i Nr. 7; disse Kilder fører den næststørste Vandmængde i denne Kildegruppe, de staar kun tilbage for Nr. 8. Nr. 8 har ikke sit egentlige Udspring paa det Sted, hvor den kommer tilsyne. Dens Udspring er begravet under den øst for liggende Kartoffelmark. Muligvis er Nr. 8 det samlede Afløb for flere Kilder, der er dækket af Kartoffelmarken.

Kildernes Temperatur har jeg maalt 3 Gange. Disse Temperaturmaalinger gengives i følgende Tabel.

TABEL VIII.

Kilde	1910	1914	1917
Nr. 1	31,2	»	»
» 3	39,2	33,0	40,0
» 4	41,3	45,0	45,4
» 5	33,7	»	25,5
» 6	46,0	47,0	48,5
» 8	43,2	42,6	43,4

De store Forandringer i Temperaturen fra den ene Kilde til den anden skyldes hovedsagelig Kildernes ringe Vandmængde. Naar Kildens Vandmængde er saa lille som her er Tilfældet, er Kildens maalte Temperatur meget afhængig af Afkolingen, og Afkolingen er forholdsvis størst, hvor den tilførte Varmemængde, der er omtrent proportional med Kildens Vandmængde, er mindst. De vandfattige Kilder bliver derfor de koldeste. Dette er ogsaa Hovedgrunden til de maalte Differenser i den samme Kildes Temperatur fra det ene Aar til det andet.

Den samlede Vandmængde fra hele Kildegruppen overstiger ikke 1 Liter pr. Sek.

9. Grisarárlaug. Dette er et lunkent Vandhul i en Sump SØ for Gaarden Grisará, 9 m o. H. Temperaturmaalinger: 40,3° (1910), 41,6° (1914) og 41,2° (1917). I Sumpen lige ved Siden af Kilden (NV for denne) var der i 1917 lidt Luftudvikling. Temperaturen paa dette Sted var 38°.

10. Kristneslaug, ca. 100 m o. H. i en Fordybning nordvest for Gaarden Kristnes. Kildevandet, der er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, men meget lidt Sulfater og Chlorider, benyttes til at fylde et Svømmebassin. Kristneslaug er en vandrig Kilde med betydelig Luftudvikling. Temp. 61,0°.

11. Reykhúsalaugar. Den mest bekendte Kildegruppe paa denne Egn er Reykhúsarlaugar, der befinder sig lige ved Gaarden Reykhús, ca. 28 m o. H. Kildegruppen bestod i 1906 af 7 Kilder, hvoraf de 4 laa øverst, i en lige Linie fra Nord til Syd. Den sydligste havde den Gang en Temperatur af 74,5°, de to mellemste var 69° og 70° varme, medens den nordligste, der var et ubetydeligt Vandhul uden Afløb, kun var 31° varm. I 1910 var dennes Temperatur 19,2°, medens de 3 sydligste var blevne forenet til een Kilde, hvorover der er støbt et Hus af Beton. Det udstrømmende Vand havde i 1910 en Temperatur af 74,7°. De 3 andre Kilder er beliggende lidt lavere og længere mod Sydøst. Af disse var Kilden længst mod Sydøst i 1906 62°, i 1910 56,5° varm; den anden Kilde ca. 6 m nord for den var i 1906 61,5° og i 1910 46°. Den tredje Kilde er ca. 10 m NNV for den første; dens Temperatur i 1906 65° og i 1910 54°. Kildevandet er overalt alkalisk og ingen Luftudvikling synlig.

Foruden disse Kilder, der alle befinder sig lidt oppe i Bjærgskraaningen, er der endnu 3 Kilder paa Lavlandet

nedenfor. De ligger i en lige Linie langs Landevejen. Afstanden mellem de to nordligste 3 m; den tredje ca. 60 m længere mod Syd. Temperaturen i den nordligste 52,6°, i den mellemste 53°.

12. De varme Kilder i Glerárgil. Kilderne befinder sig paa den højre Side af den dybe Kløft, Glerárgil, hvorigennem Gleraaen bryder sig Vej fra Glerádalen. Længst mod Vest er der i en græsbevokset Skrænt 2 Vandhuller, hvoraf det nederste, der er ganske lille, i 1910 var 35,2° varmt. Det øverste Vandhul er ca. 5 m højere oppe (170 m o. H.); det er aflangt, ca. 1 m langt, og dets Temperatur i 1910 35°. Kildevandet er alkalisk og indeholder lidt Karbonater, men næsten slet ikke Sulfater og Chlorider. Kilden udvikler lidt Luft, hvis Sammensætning ifølge min Analyse er 0,5 % Ilt og 99,5 % Kvælstof og inaktive Luftarter. Kildeluftens Indhold af Ilt er dog muligvis illusorisk, kan skyldes Indblanding af atmosfærisk Luft.

Paa et ca. 50 m langt Stykke af den stejle Klippevæg, der danner Kløftens højre Side i nordøstlig Retning fra nysnævnte Kilde, siver der paa flere Steder varmt Vand ud gennem Revner i Klippen. Højde over Havet 150–170 m. Den højeste maalte Temperatur her 49°.

13. Laugalandslaug. Nedenfor Gaarden Laugaland i Hørgárdalur pibler varmt Vand ud af nogle smaa Huller i Konglomeratet paa Hørgaaens højre Bred 24 m o. H. Temperaturen i de to største Huller blev maalt i 1917. I det sydligste viste Termometret 30°, i det andet 25°. Afstanden mellem disse Huller er 13 m. I Bjergskraaningen NØ for Laugaland, 84 m o. H., findes den af Th. Thoroddsen omtalte Flade af Kiselsinter. Her sivede i 1917 en Smule Vand ud, hvis Temperatur var 13,6°, medens Luftens Temperatur var 8,2°.

Fra Carlsbergfondet i København modtog jeg i 1909 1000 Kroner til Anskaffelse af de Apparater, som var nødvendige til denne Undersøgelse. Jeg tillader mig herved at bringe Carlsbergfondets Direktion min bedste Tak for denne Understøttelse.

Færdig fra Trykkeriet d. 8. Marts 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 2.

UEBER EIN ELEMENTARES VARIATIONSPROBLEM

VON

JULIUS PÁL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

1. Fragestellung.

1°. Es sei μ eine ebene, beschränkte Punktmenge, d bedeute die Entfernung zweier Punkte der Menge, $D = D(\mu)$ sei die obere Grenze aller Zahlen d. Dann heisst bekanntlich die Zahl D der Durchmesser der Menge μ. Neben der Zahl D werden wir auch jede Strecke von der Länge D, die zwei Punkte von μ verbindet, einen Durchmesser von μ nennen.

In dieser Arbeit bedeute μ immer eine Menge, deren Durchmesser $D(\mu) = 1$ ist.

Schneidet man aus Papier eine kreisförmige Tafel mit dem Radius 1 aus, so kann man mit dieser jede Menge μ überdecken; man braucht hierzu nur den Mittelpunkt des Kreises auf einen Punkt von μ zu legen.

Herr Jung[1] wies nach, dass auch der viel kleinere Kreis mit dem Radius $\frac{1}{\sqrt{3}} = 0{,}577\ldots$ diese Ueberdeckungseigenschaft hat; dass nicht ein noch kleinerer Kreis sie haben kann, ist klar; denn er versagt, wenn man das gleichseitige Dreieck mit der Seitenlänge 1 überdecken will.

Die Jung'sche Kreistafel hat den Flächeninhalt $\frac{\pi}{3} = 1{,}04719\ldots$.

[1] Journal für reine u. angw. Math., tom. 123 und tom. 137, pg. 310. Siehe auch R. Bricard, Nouvelles Annales de Math., t. 14 (1914), pg. 19—25 und J. Pál, ebenda, t. 15 (1915), pag. 30—31.

Unter den nicht-kreisförmigen Tafeln gibt es solche, die die Ueberdeckungseigenschaft haben und deren Fläche kleiner, als $\frac{\pi}{3}$ ist. Ein Beispiel ist die quadratförmige Tafel von der Fläche 1.

2°. Herr Lebesgue hatte im Jahre 1914 die Güte meine Aufmerksamkeit auf folgende, an das Jung'sche Resultat anschliessende Frage zu richten:

Unter allen Tafeln, welche die Ueberdeckungseigenschaft haben, ist diejenige zu bestimmen, welche minimales Flächenmass hat. In voller Ausführlichkeit und Praecision ist die Frage die folgende:

Es sei T eine konvexe Tafel, die fähig ist eine beliebige Punktmenge vom Durchmesser 1 zu überdecken. Das Flächenmass von T sei $\tau = \tau(T)$, die untere Grenze aller Zahlen τ sei τ_0.

a) Es ist der Zahlenwert von τ_0 zu bestimmen.

b) Es ist festzustellen, ob es unter den Tafeln T solche gibt, deren Flächenmass τ_0 ist.

c) Wenn b) bejaht wird, sind alle Tafeln T vom Flächenmass τ_0 der Form nach zu bestimmen.

3°. Es ist mir nicht gelungen, dieses Variationsproblem zu lösen; ich habe nur Beiträge zur Lösung gefunden. Da ich zur Zeit keinen Weg sehe, auf dem ich zur vollen Lösung gelangen könnte, teile ich meine Beiträge in dieser Arbeit mit. Vielleicht genügen sie, um einen Leser für dieses — wie mir scheint — wirklich schöne Problem zu interessieren und ihm eventuell bei der vollen Beantwortung der Frage Hülfe zu leisten.

Da jede brauchbare Tafel den Kreis mit dem Durchmesser 1 enthält und da das Einheitsquadrat eine brauchbare Tafel ist, besteht die Ungleichheit

$$\frac{\pi}{4} \leqq \tau_0 \leqq +1 \quad \text{oder} \quad 0{,}7854 < \tau_0 \leqq +1. \tag{1}$$

Mein erstes Trachten war diese trivialen Unbestimmtheitsgrenzen durch schärfere zu ersetzen.

2. Numerische obere Näherungswerte für τ_0.

Zunächst verschärfe ich die obere Unbestimmtheitsgrenze dadurch, dass ich brauchbare Tafeln angebe, wie ich sie der Reihe nach gefunden habe.

1°. In Fig. 1 ist *ABCD* das Einheitsquadrat. Wir ziehen um seinen Mittelpunkt den Kreis mit dem Radius $\frac{1}{2}$ und zu diesem die vier Tangenten, welche parallel zu den Diagonalen des Quadrats laufen. Es entstehen ein Achteck und vier Dreiecke; gemeinsame Punkte des Achteckes und eines Dreieckes rechnen wir zum Achteck.

Plaziert man die Menge μ auf dem Quadrat, so wird von den beiden an *A* und *C* anstossenden Dreiecken höchstens eines, z. Bp. das an *A* anstossende, Punkte von μ enthalten. Dasselbe gilt von den beiden andern Dreiecken. Daher stellt das in

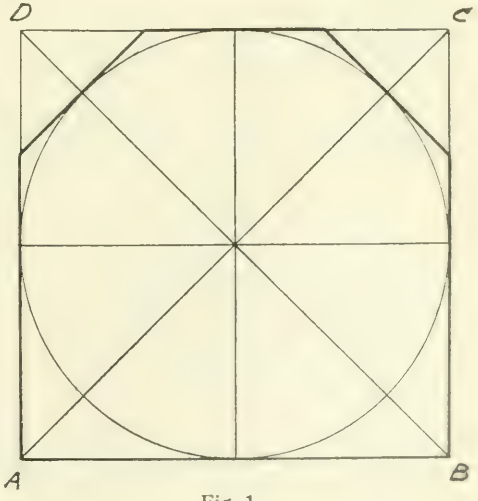


Fig. 1.

Fig. 1 stark ausgezogene Sechseck eine brauchbare Tafel dar; sie soll T_1 heissen. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_1 = \sqrt{2} - \tfrac{1}{2} = 0{,}9142\ldots.$$

Damit verschärft sich (1) in

$$\frac{\pi}{4} \leqq \tau_0 \leqq \sqrt{2} - \tfrac{1}{2}. \tag{2}$$

Es scheint mir, dass die hiermit gewonnene obere Unbestimmtsgrenze von τ_0 durch ganz elementare Ueberlegungen nicht mehr verschärft werden kann.

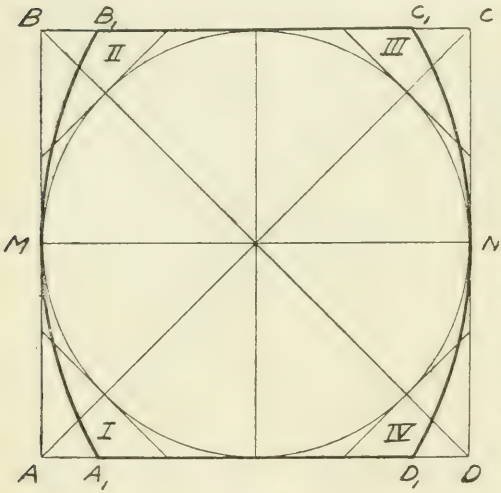


Fig. 2.

2⁰. In Fig. 2 ist $ABCD$ das Einheitsquadrat, M und N sind die Mittelpunkte der Quadratseiten AB und CD. Um M und N schlagen wir Kreise mit dem Radius 1; der gemeinsame Teil der zwei Kreisflächen und der Quadratfläche ist die konvexe Tafel $A_1 MB_1 C_1 ND_1 A_1$; sie soll T_2 heissen.

T_2 ist, wie wir nachweisen werden, eine brauchbare Tafel. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_2 = \tau(T_2) = \frac{\pi}{3} + \frac{\sqrt{3}}{2} - 1 = 0{,}9132\ldots. < \tau_1.$$

Somit sieht man, dass T_1 keine minimale Tafel ist. Trotzdem, dass die Brauchbarkeit von T_1 trivial einfach

einzusehen und $\tau_1 - \tau_2$ nur $\frac{1}{1000}$ ist, kann ich die Brauchbarkeit von T_2 nur durch umständlichere Ueberlegungen nachweisen. Vor allem sei bemerkt:

3°. Ist ν eine beschränkte, ebene, nicht lineare Punktmenge, so gibt es bekanntlich einen beschränkten, abgeschlossenen, konvexen Bereich ν^*, für welchen $D(\nu^*) = D(\nu)$ ist. Die Grenze von ν^* ist eine konvexe Jordan-Kurve, deren grösste Sehne $D(\nu)$ ist.

Demnach ist eine Tafel gewiss brauchbar, wenn auf ihr jede konvexe Jordan-Kurve, deren grösste Sehne die Länge 1 hat, Platz findet.

Diese kleine Bemerkung ist deshalb von Bedeutung, weil erst sie Stetigkeitsbetrachtungen im Folgenden ermöglicht.

4°. Des weiteren beweise ich einen allgemeinen Satz über Punktmengen, der auch für sich selbst ein gewisses Interesse haben mag.

Satz A: Eine beliebige ebene, beschränkte Punktmenge α ist Teilmenge eines konvexen Bereiches von der konstanten Breite $D(\alpha)$.

Ist α^* der kleinste konvexe Bereich, der α enthält, so ist $D(\alpha^*) = D(\alpha)$ und deshalb kann man beim Beweise des eben formulierten Satzes α von vornherein als konvexen Bereich voraussetzen; die Grenzkurve von α heisse $\bar{\alpha}$.

Es sei γ ein beliebiger konvexer Bereich mit der Grenzkurve $\bar{\gamma}$. Wir denken uns alle Durchmesser von γ gezogen: ihre Endpunkte bilden eine — wie leicht sichtbar — abgeschlossene Menge $\sigma = \sigma(\gamma)$, die eine Teilmenge von $\bar{\gamma}$ bildet. Ist speciell $\sigma(\gamma) = \bar{\gamma}$, so heisst dieses, dass von jedem Grenzpunkt von γ ein Durchmesser von γ ausgeht.

Vorbereitend den Beweis des Satzes A beweisen wir zunächst, dass ein konvexer Bereich γ existiert, der α enthält und für welchen

$$D(\gamma) = D(\alpha) \quad \text{und} \quad \sigma(\gamma) \equiv \overline{\gamma} \tag{3}$$

ist.

(Ist z. Bp. α die Fläche des gleichseitigen Dreieckes PQR, so besteht $\sigma(\alpha)$ aus den drei Punkten P, Q und R: das gleichseitige Kreisbogendreieck mit den Ecken P, Q, R ist dann ein Bereich γ, der die Eigenschaften (3) besitzt.)

Die Existenz von γ zeigt man wie folgt:

Es sei BC ein Durchmesser von α. Wir legen in der Ebene von α ein Koordinatensystem (xy) an, dessen x-Achse BC enthält; die beiden durch B und C begrenzten Bogen von $\overline{\alpha}$ sollen durch

$$y = f(x), \quad x_0 \leq x < x + D(\alpha), \quad f(x) > 0$$

und

$$y = g(x), \quad x_0 \leq x \leq x_0 + D(\alpha), \quad g(x) < 0$$

dargestellt sein.

Wird der Bogen $y = f(x)$ durch $\sigma(\alpha)$ nicht erschöpft, d. h. endigt nicht in jedem Punkte des Bogens ein Durchmesser von α, so kann man einen konvexen Bogen

$$y = F(x), \quad x_0 \leq x < x_0 + D(\alpha), \quad F(x) \geq f(x)$$

so finden, dass die beiden Bogen $F(x)$ und $g(x)$ eine konvexe Kurve $\overline{\beta}$ ergeben, die den Durchmesser $D(\alpha)$ hat und in welcher der Bogen $F(x)$ durch $\sigma(\beta)$ schon erschöpft wird.

Dann ersetzen wir — wenn nötig — den Bogen $g(x)$ von $\overline{\beta}$ durch einen entsprechenden Bogen $G(x)$ und gelangen so von $\overline{\beta}$ zu $\overline{\gamma}$. Freilich genügt es den Uebergang von $f(x)$ zu $F(x)$ zu besprechen.

Es seien

$$r_1, r_2, \ldots, r_i, \ldots \tag{4}$$

die rationalen Zahlen des Intervalls $x_0 < x < x_0 + D(\alpha)$. Aus der Voraussetzung, dass der Bogen $f(x)$ durch $\sigma(\alpha)$ nicht erschöpft wird, und aus der Abgeschlossenheit von $\sigma(\alpha)$ folgt, dass es Punkte $x = r_i$, $y = f(r_i)$ gibt, deren Maximaldistanz von α kleiner als $D(\alpha)$ ist. Es sei $x = r_{n_1}$ die in (4) zuerst anzutreffende Zahl, die einen solchen Punkt liefert.

Auf dem Halbstrahl $x = r_{n_1}$, $y > f(r_{n_1})$ gibt es einen (und nur einen) Punkt, dessen Maximaldistanz von α genau gleich $D(\alpha)$ ist; er soll R_1 heissen. Den kleinsten konvexen Bereich, der $(\alpha + R_1)$ enthält, nenne ich α_1; mit ihm sind auch $\bar{\alpha}_1$, und $\sigma(\alpha_1)$ gegeben.

Aus $D(\alpha + R_1) = D(\alpha_1) = D(\alpha)$ folgt, dass $\sigma(\alpha)$ eine Teilmenge von $\sigma(\alpha_1)$ ist und zwar eine echte Teilmenge, wie der Punkt R_1 zeigt.

Der obere Bogen $y = f_1(x)$ von $\bar{\alpha}_1$ enthält Strecken derjenigen Stützgeraden, welche von R_1 aus an $\bar{\alpha}$ gelegt werden können. Innere Punkte dieser Strecken können — im Sinne elementargeometrischer Ueberlegung — nicht zu $\sigma(\alpha_1)$ gehören. Daher gibt es Punkte $x = r_i$, $y = f_1(r_i)$, deren Maximaldistanz von α_1 kleiner als $D(\alpha)$ ist. Es sei $x = r_{n_2}$ die in (4) zuerst anzutreffende Zahl, die einen solchen Punkt liefert. Aus der Bedeutung von n_2 folgt $n_2 > n_1$. Auf dem Halbstrahl $x = r_{n_2}$, $y > f_1(r_{n_2})$ gibt es einen (und nur einen) Punkt R_2, dessen Maximaldistanz von $\bar{\alpha}_1$ genau gleich $D(\alpha)$ ist. Die kleinste konvexe Menge, die $(\alpha_1 + R_2)$ enthält, sei α_2. Durch Fortsetzung haben wir allgemein α_i, $\bar{\alpha}_i$ und $\sigma(\alpha_i)$.

Auf dem oberen Bogen $y = f_i(x)$ von $\bar{\alpha}_i$ liefern die

Abscissenwerte $x = r_1, r_2, \ldots, r_i$ lauter Punkte, die zu $\sigma(\alpha_i)$, also auch zu den folgenden $\sigma(\alpha_{i+n})$ gehören.

Da α_i in α_{i+1} enthalten ist, folgt aus $D(\alpha_i) = D(\alpha)$, dass

$$D(\alpha + \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots) = D(\alpha)$$

ist. Ist β die kleinste konvexe Menge, die $(\alpha + \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots)$ aufnimmt, so ist auch

$$D(\beta) = D(\alpha).$$

Aus der letzten Gl. folgt, dass alle Punkte von $\sigma(\alpha_i)$ an der Grenze von β liegen und zu $\sigma(\beta)$ gehören. Also gehen aus allen Punkten des oberen Bogens von $\overline{\beta}$, welche rationale Abscissen haben, Durchmesser von β aus. Aus der Abgeschlossenheit von $\sigma(\beta)$ folgt dann, dass der obere Bogen von $\overline{\beta}$ ein Bogen $y = F(x)$ von der behaupteten Eigenschaft ist. In derselben Art ersetzt man $\overline{\beta}$ durch $\overline{\gamma}$; damit ist dann die Existenz von γ bewiesen.

5⁰. Aus $\gamma \equiv \sigma(\gamma)$ folgert man unmittelbar, dass für jeden Punkt S der Ebene, der nicht zu γ gehört,

$$D(\gamma + S) > D(\gamma) \tag{5}$$

ist und aus (5) schliesst man mit Benutzung eines Satzes des Herrn Meissner[1], dass γ eine Figur von konstanter Breite ist.

Um den elementaren Charakter dieser Arbeit möglichst zu wahren, beweise ich auch direkt, dass aus $\sigma(\gamma) \equiv \overline{\gamma}$ die konstante Breite von γ gefolgert werden kann, d. h. dass unter der gemachten Vorraussetzung jedes System paralleler Sehnen von γ eine Sehne von der Länge $D(\gamma)$ enthält.

[1] Punktmengen konstanster Breite. Vierteljahrschrift der Naturforschenden Gesellschaft, Zürich, 1911.

Wählen wir die x-Achse parallel zur betrachteten Sehnenschar; γ sei im Streifen $y_0 \leqq y \leqq Y_0$ enthalten. Aus $\sigma(\gamma) \equiv \overline{\gamma}$ folgt, dass jede der Geraden $y = y_0$ und $y = Y_0$ je einen Punkt von γ enthält; sie sollen A und B heissen.

Es sei $y = y'$ ein solcher Wert, dass der Streifen $y_0 \leqq y \leqq y'$ keinen Durchmesser von γ enthält; die obere Grenze aller y' sei $\overline{y}$. Da es gewiss Durchmesser von γ gibt, die weder A, noch B enthalten, ist $\overline{y} < Y_0$. Die Gerade $y = \overline{y}$ schneidet $\overline{\gamma}$ in zwei Punkten. Sie sollen M und N heissen.

Aus der Bedeutung von $\overline{y}$ folgt, dass aus einem der Punkte M und N, z. Bp. aus M ein Durchmesser MC ausgeht, der ganz im Streifen $y_0 \leqq y \leqq \overline{y}$ verlauft.

Wählen wir nun eine Folge von Durchmessern M_1D_1, $M_2D_2, \ldots$ so, dass die Punkte M_1, $M_2 \ldots$ im Streifen $y < \overline{y}$ liegen und gegen M konvergiren, während gleichzeitig auch die Folge D_1, $D_2, \ldots$ gegen einen Punkt D konvergirt. Dann liegt D in der Halbebene $y \geqq \overline{y}$.

Fällt C mit D zusammen, so ist der Durchmesser MC parallel der x-Achse. Im andern Fall betrachten wir denjenigen Bogen CD von $\overline{\gamma}$, der M nicht enthält. Es sei P ein innerer Punkt dieses Bogens. Der Endpunkt des von P ausgehenden Durchmessers kann kein innerer Punkt des Bogens MCD sein, da MD ein Durchmesser ist: er kann auch nicht innerhalb des Bogens MDC liegen, da MC ein Durchmesser ist; folglich ist jener Endpunkt der Punkt M, d. h. es ist $MP = D(\gamma)$.

Dreht man also die Strecke MC in die Lage MD, so bleibt sie immer ein Durchmesser von γ und passirt eine zur x-Achse parallele Lage.

Hiermit ist der Satz A voll bewiesen. Aus ihm folgt:

Eine Tafel ist brauchbar, wenn man auf ihr jede konvexe Figur von der konstanten Breite 1 plazieren kann.[1]

[1] Ich möchte hier einige mit dem Obigen zusammenhängende Bemerkungen einschalten.

1) Bekanntlich besteht für die konvexe Kurve $\overline{\alpha}$ die von Cauchy herrührende Formel

$$\text{Umfang von } \overline{\alpha} = \int_0^{\pi} B(\varphi)\, d\varphi, \tag{1}$$

in welcher $B(\varphi)$ die Entfernung der beiden in der Richtung φ verlaufenden Stützgeraden von α bedeutet.

Aus $D(\alpha) = \text{Max } B(\varphi)$ und aus der Stetigkeit von $B(\varphi)$ folgt, dass

$$\text{Umfang von } \overline{\alpha} \leq \pi D(\alpha) \tag{2}$$

ist und dass das Gleichheitszeichen nur gilt, wenn α von konstanter Breite ist.

Die strenge Begründung der Formel (1) erfordert entweder die Lebesgue'sche Integraltheorie oder die Approximation von $\overline{\alpha}$ durch konvexe Kurven, die einen stetig variirenden Krümmungsradius haben, der nicht verschwindet und endlich bleibt.

Wäre es möglich die in (1) speciell enthaltene sogenannte Barbier-sche Formel (Journal de Math., (2), 5, 1860)

$$\text{Umfang von } \overline{\gamma} = \pi D(\gamma) \tag{3}$$

mit einfacheren Hilfsmitteln zu beweisen, so wäre die Ungleichung (2) mit gleicher Einfachheit bewiesen. Denn es ist laut der Bedeutung von α und γ

$$\text{Umfang von } \overline{\alpha} \leqq \text{Umfang von } \overline{\gamma} = \pi D(\alpha) \tag{4}$$

und das Gleichheitszeichen gilt nur, wenn α selbst von konstanter Breite ist.

2) Aus (2) folgt mit Hilfe der klassischen Isoperimetrie des Kreises, dass

$$\text{Flächenmass von } \alpha \leqq \text{Flächenmass von } \gamma \leqq \frac{\pi}{4}[D(\alpha)]^2.$$

Das erste Gleichheitszeichen gibt nur, wenn α von konstanter Breite ist, das zweite nur, wenn γ der Kreis ist; dieses heisst: Unter allen Figuren gegebenen Durchmessers hat der Kreis und nur der Kreis maximales Flächenmass.

Dieser Satz wurde mir 1914 von Herrn Lebesgue nebst seiner Herleitung aus der Isoperimetrie des Kreises brieflich mitgeteilt; nachträglich teilte mir Herr Lebesgue (1914) mit, dass er auch einen andern Beweis fand, der die Isoperimetrie des Kreises nicht in Anspruch nimmt.

6°. Nun ist alles vorbereitet, um die Brauchbarkeit der Tafel T_2 nachzuweisen.

Zuerst zeigen wir, dass die konvexe Kurve $\bar{\gamma}$ auf T_2 gewiss Platz findet, wenn man aus jedem Punkte von $\bar{\gamma}$ einen und nur einen Durchmesser von γ ziehen kann.

Es sei CC' ein Durchmesser von γ. Durchlauft P den Bogen CC' etwa in positivem Sinne, so wird der Endpunkt P' des von P ausgehenden Durchmessers den Bogen $C'C$ ebenfalls in positivem Sinne durchlaufen und zwar entspricht einer stetigen Bewegung von P eine stetige Bewegung von P'.

Legen wir ein Koordinatensystem in die Ebene von γ so, dass die Punkte C und C' die Koordinaten C $(x = 0,$ $y = 0)$ und C' $(x = 1,$ $y = 0)$ haben sollen und bewegen wir dieses Koordinatensystem in der Zeit $0 \leq t < 1$ stetig so,

Meines Wissens hat Herr Bieberbach den Satz zuerst publice ausgesprochen und einen überaus schönen, einfachen Beweis des Satzes gegeben. (Ueber eine Extremaleigenschaft des Kreises. Jahresbericht der Deutschen Mathematiker Vereinigung, 1915).

3) Ob Her Lebesgue für die Herleitung von (2) auf die Gl. (1) rekurrirte oder nur den speziellen Satz von Barbier benutzend, die oben ausgeführte Ergänzung von α zu γ im Sinne hatte, kann ich nicht entscheiden.

4) Ist α eine räumliche Punktmenge, so ist seine Ergänzung zu γ nach demselben Recept, wie in der Ebene, möglich. Aus dem Meissner-schen Satze folgt dann, dass γ ein Körper konstanter Breite ist.

Eine beliebige beschränkte räumliche Punktmenge α ist Teilmenge eines konvexen Körpers von der konstanten Breite $D(\alpha)$.

Hieraus folgt mit einem Schlage unter anderem:

Ist β eine beschränkte Punktmenge und endigt in jedem Punkt von β ein Durchmesser von β, so liegt β *auf der Oberfläche* eines konvexen Körpers von der konstanten Breite $D(\beta)$.

(Siehe hierzu: Fujiwara, On space curves of constant breath, The Tôhoku Mathematical Journal, Vol. 5 (1914) und Blaschke, Ueber Raumkurven von konstanter Breite, Berichte der Math. Phys. Klasse der Kgl. Sächs. Ges. der Wiss., Leipzig, Bd. LXVI, 1914.)

dass sein Anfangspunkt den Bogen CC' beschreiben soll und die positive x-Achse immer einen Durchmesser enthalte. Der Bogen von $\overline{\gamma}$, der in die Halbebenen $\begin{matrix} y \geqq 0 \\ y \leqq 0 \end{matrix}$ fällt, soll von der x-Achse die Maximalentfernung $\begin{matrix} u(t) \\ v(t) \end{matrix}$ haben. Da $u(t)$ und $v(t)$ stetige Zeitfunktionen sind und

$$u(0) - v(0) = -[u(1) - v(1)]$$

ist, gibt es einen Wert $t = t_0$, in welchem

$$u(t_0) = v(t_0)$$

also $u(t_0) \leqq \frac{1}{2}$ und $v(t_0) \leqq \frac{1}{2}$ ist. Im Zeitmoment t_0 sei der Nullpunkt des bewegten Koordinatensystems in P_0, der zugehörige Durchmesser endige in P_0'.

Legt man γ so in die Ebene von T_2, dass die Strecke P_0P_0' auf MN fällt, so wird T_2 die ganze Figur γ enthalten.

7°. Etwas ausführlicher gestaltet sich die Ueberlegung, wenn aus manchen Punkten von γ mehrere Durchmesser ausgehen.

Es sei CC' ein Durchmesser von γ und c einer der durch C und C' begrenzten Teilbogen von $\overline{\gamma}$. Ein Punkt, der in der Richtung CC' den Bogen c durchlauft, soll in V zuerst den Kreis treffen, der um C mit dem Radius 1 beschrieben wurde. Ein Punkt, der den Teilbogen VC von c in der Richtung VC durchlauft, soll zuerst in U den Kreis treffen, welcher um V mit dem Radius 1 beschrieben wird. Der Teilbogen UV von c heisse w. Wir wählen ein Koordinatensystem (xy) so, dass U und V die Koordinaten $U(x = 0,\ y = 0)$ und $V(x = 1,\ y = 0)$ haben sollen und stellen w in der Form

$$y = G(x) \geqq 0, \quad 0 \leqq x \leqq 1$$

dar. Für jeden Punkt von w definieren wir nun (um die

Vorstellung zu fixieren) einen Hauptdurchmesser wie folgt: Für U und V sei die x-Achse der Hauptdurchmesser; bei einem inneren Punkt P von w nehmen wir von allen von P ausgehenden Durchmessern denjenigen, dessen von P verschiedener Endpunkt die kleinste Abscisse hat und nennen diesen den Hauptdurchmesser von P.

Der Hauptdurchmesser von $P = P(x)$, $0 < x < 1$, hat seinen Endpunkt unterhalb UV und schneidet daher UV. Danach können wir auf dem Hauptdurchmesser von P eine positive und negative Seite unterscheiden, indem wir verabreden: $\begin{matrix}\text{positive}\\ \text{negative}\end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers sei diejenige, welche den Punkt $\begin{matrix}V\\ U\end{matrix}$ enthält. Wir verabreden weiterhin, dass für U die $\begin{matrix}\text{positive}\\ \text{negative}\end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers die Halbebene $\begin{matrix}y > 0\\ y < 0\end{matrix}$ sein soll und umgekehrt für den Punkt V.

Der Bogen von $\overline{\gamma}$, der auf der $\begin{matrix}\text{positiven}\\ \text{negativen}\end{matrix}$ Seite des Hauptdurchmessers von $P = P(x)$, $0 \leqq x < 1$ liegt, hat von diesem die maximale Entfernung $\begin{matrix}v(x)\\ u(x)\end{matrix}$ und es sei

$$\varphi(x) = v(x) - u(x).$$

Wenn für ein $x = x_0$, $0 \leqq x_0 \leqq 1$ der Wert $\varphi(x_0) = 0$ ist, so ist $u(x_0) \leqq \frac{1}{2}$, $v(x_0) \leqq \frac{1}{2}$ und man kann γ auf T_2 dadurch plazieren, dass man den Hauptdurchmesser des Punktes $x = x_0$ auf die Strecke MN legt. Ist für jedes x des Intervalls $0 \leqq x \leqq 1$ der Wert $\varphi(x) \neq 0$, so verfahre man so: Mit Ausnützung von

$$\varphi(1) = -\varphi(0) \neq 0$$

bestimme man durch die Methode der Einschachtelung zwei Folgen

$$0 \leq \xi_1 \leq \xi_2 \leq \xi_3 \leq \ldots, \quad \xi_n \to \alpha,$$
$$1 \geq \eta_1 \geq \eta_2 \geq \eta_3 \geq \ldots, \quad \eta_n \to \alpha,$$

so dass für jedes n

$$\varphi(\xi_n) < 0 < \varphi(\eta_n)$$

sei. Der Punkt $x = \alpha$ von w heisse K.

Wir besprechen nur den Fall, in dem K ein innerer Punkt von w ist; fällt K mit U oder V zusammen, so ist die Ueberlegung nur ganz leicht zu modifiziren.

In der Folge der zu $x = \xi_1, \xi_2, \ldots$ gehörigen Hauptdurchmesser gibt es eine Teilfolge der Beschaffenheit, dass die unterhalb der x-Achse gelegenen Endpunkte der Durchmesser gegen einen Punkt P konvergiren; da gleichzeitig die oberen Endpunkte gegen K konvergiren, sagen wir: Die Durchmesser dieser Teilfolge konvergiren gegen KP.

Ebenso gibt es eine Teilfolge der zu $x = \eta_1, \eta_2, \ldots$ gehörigen Folge von Hauptdurchmesser, die gegen einen Durchmesser KQ konvergirt.

Wir betrachten nun den Bogen PQ von $\overline{\gamma}$, der unterhalb der x-Achse liegt. Ein Punkt dieses Bogens sei R. Die Bogen KUR und KVR von $\overline{\gamma}$ haben von der Geraden KR Maximalentfernungen, die wir mit $u(R)$ und $v(R)$ bezeichnen wollen; aus der Existenz der Durchmesser-Folge, die gegen KP konvergirt, und in der ständig $\varphi(\xi_n) \leq 0$ ist, folgt, dass

$$u(P) \leq v(P)$$

ist, während aus der andern Folge die Ungleichung

$$u(Q) \geq v(Q)$$

folgt. Bewegt sich R stetig von P nach Q, so passirt er eine Stelle R_0, in welcher

$$u(R_0) = v(R_0) \leq \frac{1}{2}$$

ist.

Aus der Erörterung sub 5^0 folgt, dass, wenn KP in die Lage KQ gedreht wird, er ständig ein Durchmesser von γ bleibt. Im Speciellen ist also KR_0 ein Durchmesser von γ. Legt man γ so in die Ebene von T_2, dass KR_0 auf MN fällt, so wird T_2 die ganze Figur γ enthalten.

8^0. Die ganze Ueberlegung können wir kurz so charakterisiren: Mit Hülfe des unter 4^0—5^0 bewiesenen Satzes kann man jede konvexe Kurve mit dem Durchmesser 1 von aussen so auspolstern, dass man auf ihr einen Kreis vom Radius 1 abrollen lassen kann. Dieses Abrollen geschieht ab und zu ruckweise. Aber soviel Stetigkeit ist vorhanden, dass man die Methode der Einschachtelung anwenden kann.

Herr Prof. Hjelmslev hatte die Güte mich darauf aufmerksam zu machen, dass man beide Fälle vereint und vereinfacht wie folgt besprechen kann:

γ ist eine Figur von der konstanten Breite 1. Es gibt einen und nur einen Durchmesser von γ, der die Richtung φ, $0 < \varphi \leq \pi$, hat; dieser heisse PQ; der Durchmesser in der Richtung $\varphi - \frac{\pi}{2}$ heisse RS; die Punkte R und S haben von PQ Entfernungen $r = r(\varphi)$, und $s = s(\varphi)$, und es ist $r(0) - s(0) = -[r(\pi) - s(\pi)]$. Also gibt es ein φ_0, für welches $r(\varphi_0) = s(\varphi_0)$ ist, d. h. es gibt einen Durchmesser, der den zu ihm senkrechten Durchmesser halbirt. Daraus folgt die Brauchbarkeit der Tafel T_2.

9^0. T_2 ist keine Minimaltafel. Zieht man nämlich in Fig. 2 den Kreis, der die Seiten des Quadrates berührt, und zu diesem die Tangenten paralell zu den Diagonalen des Quadrates, so schneiden diese von T_2 die Stücke I, II, III, IV ab. Plazirt man μ auf T_2, so wird von I und III nur eines Punktes von μ enthalten, ebenso von II und IV nur eines. Daher wird jede Figur μ auf $[T_2 - (\mathrm{I} + \mathrm{II})$

oder auf $[T_2 - (\mathrm{I} + \mathrm{IV})]$ Platz finden, also jedenfalls jede Figur μ auf $T_2 - \mathrm{I}$.

Die Fig. I hat das Flächenmass $> 0{,}0241$. (In der geschlossenen Form für das Flächenmass von I stehen Wurzelzeichen unter Wurzelzeichen; daher führe ich nur den logarithmisch berechneten Wert an).

Daher erfüllt τ_0 die Ungleichung

$$\tau_0 < 0{,}9132 - 0{,}0241 = 0{,}8891.$$

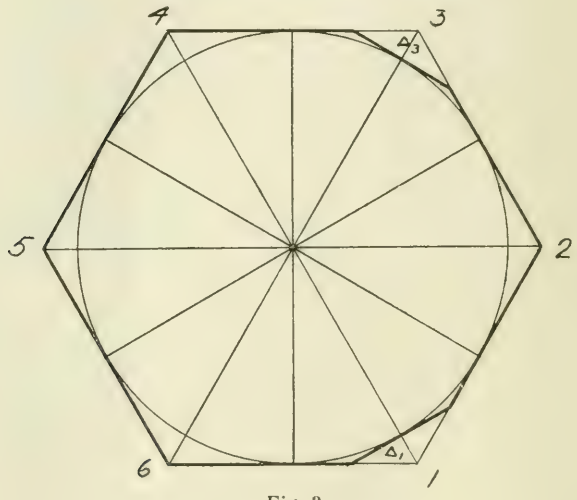


Fig. 3.

10^0. In Fig. 3 ist $1, 2, 3, 4, 5, 6$ ein regelmässiges Sechseck mit der Seitenlänge $\frac{1}{\sqrt{3}}$; zwei paralelle Seiten haben die Entfernung 1. Dieses Sechseck ist eine brauchbare Tafel;[1] sie soll T_3 heissen.

Ihr Flächenmass ist

$$\tau_3 = \tau(T_3) = \frac{\sqrt{3}}{2} = 0{,}866\ldots$$

Die Ueberlegungen, die die Brauchbarkeit von T_3 ersicht-

[1] d. h., dass nicht nur die Jung-sche Kreistafel, sondern auch das eingeschriebene reguläre Sechseck ist eine Tafel T.

lich machen, sind in manchen Punkten von den obigen verschieden.

Zunächst zeigen wir die Richtigkeit eines Hülfssatzes.

11° Eine Tafel T ist gewiss brauchbar, wenn sie jede konvexe Kurve aufnehmen kann, deren Durchmesser kleiner als 1 ist und die eine stetig sich drehende Tangente, aber keine geradlinige Teile hat; d. h. unter den gemachten Voraussetzungen lässt sich jede konvexe Kurve γ mit dem Durchmesser 1 auf T plaziren.

Wir beginnen den Beweis des Hülfssatzes damit, dass wir Kurven $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_n, \ldots$ zeichnen, die alle innerhalb γ verlaufen, sich stetig drehende Tangenten, doch keine geradlinigen Stücke haben und so gewählt sind, dass ein beliebiger Punkt P von γ eine Entfernung $< \frac{1}{n}$ von α_n hat. Ausserdem fixiren wir ein Dreieck ABC, dessen Ecken auf γ liegen. Hierauf legen wir γ so in die Ebene der Tafel T, dass α_n ganz auf T zu liegen kommt; gleichzeitig soll das Dreieck ABC die Lage $A_n B_n C_n$ annehmen.

Wir machen die Annahme, dass die drei Punktfolgen

$$A_1, A_2, A_3, \ldots, B_1, B_2, B_3, \ldots, C_1, C_2, C_3, \ldots$$

gegen Punkte A_0, B_0, C_0 der Tafelebene konvergiren. Wäre die Konvergenz von vornherein nicht vorhanden, so könnten wir sie durch Uebergang zu einer Teilfolge der Folge $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots$ erzwingen.

Durch die Lage $A_0 B_0 C_0$ des Dreiecks ABC ist eine Lage der Kurve γ fixirt, die wir mit γ_0 bezeichnen wollen; γ_0 liegt auf T.

In der Tat: es sei P_0 ein Punkt der Dreiecksebene $A_0 B_0 C_0$. Der in der Dreiecksebene $A_n B_n C_n$ homologe Punkt heisse P_n. Die Folge $P_1, P_2, P_3, \ldots$ konvergirt gegen P_0.

Die Lage des Dreiecks $A_n B_n C_n$ fixirt eine Lage γ_n von γ; liegt P_0 auf γ_0, so liegt P_n auf γ_n. Liegt P_0 auf γ_0 und P_n ausserhalb T, so ist die Entfernung des Punktes P_n von T jedenfalls $< \frac{1}{n}$; denn die Lage γ_n ist so gewählt, dass α_n ganz auf T liegt und P_n hat von α_n eine Entfernung $< \frac{1}{n}$.

Aus diesem Umstand und aus $P_n \to P_0$ folgt, dass P_0 nicht ausserhalb T liegen kann.

Im Besitze dieses Hülfssatzes brauchen wir bei Untersuchung einer Tafel nur solche »reguläre« konvexe Kurven zu berücksichtigen, die eine sich stetig drehende Tangente, doch keine geradlinigen Stücke besitzen.

12⁰. Es sei nun X ein Punkt der regulären konvexen Kurve $\bar{\gamma}$. Wir ziehen die Gerade x, die $\bar{\gamma}$ in X berührt, dann die zu x paralelle Tangente und die zwei auf x senkrecht stehenden Tangenten. Eine der letzteren habe den Berührungspunkt X'. Die Seiten des berührenden Vierecks, welche $\overset{X}{X'}$ enthalten, sollen die Längen $\begin{matrix}\varphi = \varphi(X) \\ \varphi' = \varphi'(X)\end{matrix}$ haben; $\varphi(X)$ und $\varphi'(X)$ ändern sich stetig, wenn X auf $\bar{\gamma}$ sich stetig bewegt. Da $\varphi(X) - \varphi'(X) = -[\varphi(X') - \varphi'(X')]$ ist, gibt es ein $X = X_0$, für welches $\varphi(X_0) = \varphi'(X_0)$ ist; d. h. es gibt ein Quadrat, dessen Seiten $\bar{\gamma}$ berühren.

Der Satz kann wie folgt verallgemeinert werden:

Unter den berührenden Paralellogrammen von $\bar{\gamma}$ mit vorgeschriebenem spitzen Winkel α gibt es solche mit 4 gleichen Seiten.

Man wäre versucht das Raisonnement des Falles $\alpha = \frac{\pi}{2}$ auf das allgemeine α wörtlich zu übertragen: aber eine solche Uebertragung wäre unstatthaft. Denn es ist nicht möglich ein berührendes Paralellogramm von $\bar{\gamma}$ mit spitzem α durch stetige Deformation so in sich selbst zu überführen,

dass 1) das deformirte Paralellogramm in jedem Zeitmoment wieder ein berührendes Paralellogramm von $\overline{\gamma}$ sei; 2) der spitze Winkel α konservirt bleibe, 3) zwei benachbarte Seiten des Paralellogramms durch die Deformation vertauscht werden.

Ein stichhaltiger Beweis ist folgender:

X sei ein Punkt von $\overline{\gamma}$, x die Gerade, die $\overline{\gamma}$ in X berührt; wir drehen x um X um $+\alpha$ in die Lage x' und ziehen die Tangenten von $\overline{\gamma}$, die paralell zu x und x' laufen: im

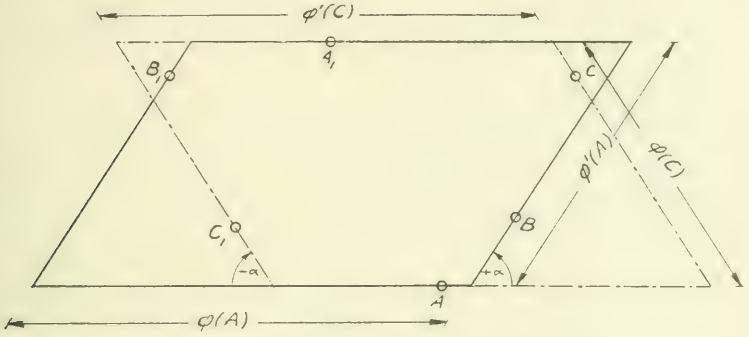


Fig. 4.

entstehenden Paralellogramm seien die Längen der zu x, resp. x' paralellen Seiten:

$$\varphi = \varphi(X) \quad \text{und} \quad \varphi' = \varphi'(X).$$

$\varphi(X)$ und $\varphi'(X)$ ändern sich stetig mit der Lage von X.

Wir wählen nun einen festen Punkt A auf $\overline{\gamma}$; die Tangente a in A drehen wir um $\begin{matrix}+\alpha\\-\alpha\end{matrix}$ in die Lage $\begin{matrix}b\\c\end{matrix}$ und ziehen die zu a, b, c paralellen Tangenten von $\overline{\gamma}$. Ihre Berührungspunkte seien A, A_1, B, B_1, C, C_1. (Siehe Fig. 4). Nach passender Numerirung werden sie beim positiven Umlauf der Kurve in der Reihenfolge A, B, C, A_1, B_1, C_1 angetroffen.

Da laut Fig. 4

$$\varphi(A) = \varphi'(C) \quad \text{und} \quad \varphi'(A) = \varphi(C)$$

ist, gibt es auf dem Bogen ABC einen Punkt X_0, in welchem die stetige Funktion $\varphi(X) - \varphi'(X)$ verschwindet. Aus

$$\varphi(X_0) = \varphi'(X_0)$$

folgt die Richtigkeit unserer Behauptung.

Wir werden den Satz nur für $\alpha = 60°$ in Anspruch nehmen und sprechen ihn für diesen Fall, wie folgt, aus: Unter den berührenden Paralellogrammen der regulären Kurve $\overline{\gamma}$ gibt es ein solches, das von einer Diagonalen in zwei gleichseitige Dreiecke zerlegt wird.

13°. Als weitere Vorbereitung betrachten wir alle Punkte L ausserhalb γ, von welchen aus γ unter 120° gesehen wird. Ihre Gesamtheit bildet eine Jordan-Kurve $\overline{\lambda}$. Es sei nämlich O ein Punkt innerhalb γ. Dann liegt auf jedem von O ausgehenden Halbstrahl ein und nur ein Punkt L. Der Radiusvektor OL hängt stetig von der Richtung φ des Halbstrahles OL ab. Dieses folgt daraus, dass der Winkel $\alpha = \alpha(P)$, $o < \alpha \leq 180°$ der beiden von P an γ gelegten Stützgeraden stetig von der Lage von P abhängt. Also setzen die Punkte L die Jordan-Kurve

$$OL = r = r(\varphi)$$

zusammen.

14°. Wir ziehen ein Berührungsparalellogramm $L_1 L_2 L_3 L_4$ zu γ, das durch die Diagonale $L_1 L_3$ in zwei gleichseitige Dreiecke zerlegt wird. L_1 und L_3 liegen auf $\overline{\lambda}$.

Wir bewegen die Konfiguration der drei Halbstrahlen $L_1 L_2$, $L_1 L_3$ und $L_1 L_4$ stetig so, dass L_1 längs $\overline{\lambda}$ von L_1 nach L_3 wandert und die Halbstrahlen $L_1 L_2$ und $L_1 L_4$ die Kurve $\overline{\gamma}$ ständig berühren. In jedem Moment zerschneidet der

Halbstrahl $L_1 L_3$ die Kurve $\bar{\gamma}$ in zwei Bogen: der eine liegt auf dem Winkel $\sphericalangle L_2 L_1 L_3$, der andere auf $\sphericalangle L_3 L_1 L_4$. Diese Bogen haben von der Geraden $L_1 L_3$ Maximaldistanzen ξ und η, die sich bei der Bewegung stetig ändern. Da $(\xi - \eta)$ in der Anfangs- und Endlage entgegengesetzt-gleiche Werte haben, ist in einem Zwischenmoment $\xi - \eta = 0$, also $\xi \leqq \frac{1}{2}$ und $\eta \leqq \frac{1}{2}$. In diesem Moment soll $L_1 L_3$ die Lage $L_1^\circ L_3^\circ$ haben.

Legt man γ so auf die Ebene des Sechseckes, dass L_1° in eine Ecke des Sechseckes fällt und der Halbstrahl $L_1^\circ L_3^\circ$ den Mittelpunkt des Sechseckes aufnimmt, so ist die ganze Figur γ auf dem Sechseck T_3 enthalten.

15°. In T_3 ziehen wir den Kreis, der die sechs Seiten von T_3 tangirt und zu diesem die Tangenten, die auf die Symmetrieaxen des Sechsecks senkrecht stehen. Sie schneiden auf dem Sechseck Dreiecke ab, die wir mit $\Delta_1, \Delta_2, \ldots, \Delta_6$ bezeichnen.

Plazirt man eine Menge μ auf T_3, so wird von zwei gegenüberliegenden Dreiecken höchstens eines Punkte von μ enthalten; im ganzen werden also höchstens drei von den 6 Dreiecken belegt sein. Ob nun von diesen 3, 2 oder keine cirkular benachbart sind: auf jeden Fall können Δ_1 und Δ_3 freigehalten werden. Also ist das in Fig. 3 starck ausgezogene Achteck eine brauchbare Tafel. Ihr Flächenmass ist

$$\tau_4 = \tau(T_4) = 2 - \frac{2\sqrt{3}}{3} < 0{,}8454,$$

also ist

$$\tau_0 < 0{,}8454.$$

Dieses ist die beste obere Approximation, die ich für τ_0 finden konnte.

3. Numerische untere Näherungswerte für τ_0.

1°. Um die triviale untere Unbestimmtheitsgrenze $\frac{\pi}{4}$ von τ_0 zu verschärfen, kann man so verfahren: Man zeichnet in einer Ebene das gleichseitige Dreieck mit der Seitenlänge 1 und den Kreis mit dem Durchmesser 1. Die kleinste konvexe Tafel, die die beiden Figuren in der betreffenden gegenseitigen Lage enthält, heisse G, das Flächenmass von G sei g und g_0 sei die untere Grenze aller Zahlen g. Da jede brauchbare Tafel T eine Tafel G enthält, ist $\tau_0 \geq g_0$.

Der Wert von g_0 ist, wie wir weiter unten berechnen werden, gleich $\frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4} > 0{,}8257$. Damit verschärft sich (1) in die Ungleichung

$$0{,}8257 < \tau_0 < 0{,}8454$$

und der Wert 0,8357 weicht von τ_0 um weniger als $\pm$ Ein Hundertstel ab.

Die Berechnung von g_0 führe ich detaillirt aus, weil gewisse hierbei nötige Stetigkeitsbetrachtungen vielleicht auch sonstwo Anwendung finden können.

2°. Es sei ν eine ebene, abgeschlossene, konvexe Punktmenge, ihre Grenze sei $\bar{\nu}$. Um jeden Punkt von ν (nicht $\bar{\nu}$ sondern ν) schlagen wir einen Kreis mit dem Radius $\rho > 0$. Alle diese abgeschlossenen Kreisflächen bilden eine Menge $u = u(\nu, \rho)$; ihre Grenze sei $\bar{u}$. Die Menge u ist abgeschlossen und konvex. Für $\rho = 0$ ist $u \equiv \nu$ und $\bar{u} \equiv \bar{\nu}$. Für $\rho > 0$ verläuft $\bar{\nu}$ innerhalb $\bar{u}$. Jeder Punkt von $\bar{u}$ resp. $\bar{\nu}$ hat von $\bar{\nu}$ resp. $\bar{u}$ die Entfernung ρ. Deshalb heisst $\bar{u}$ eine äussere Paralellkurve von $\bar{\nu}$.

Um den Punkt P von ν kann man einen grössten Kreis schlagen, dessen abgeschlossene Scheibe ganz in ν liegt;

sein Radius sei $\sigma = \sigma(P)$. Der Wert von σ ist ≥ 0, jenachdem P innerhalb oder auf $\overline{\mathfrak{v}}$ liegt; $\sigma(P)$ ändert sich stetig mit der Lage von P; der Maximalwert von $\sigma(P)$ sei $r = r(\mathfrak{v})$.

Wir wählen einen Wert $0 \leq \rho \leq r$ und betrachten alle Punkte von $\mathfrak{v}$, für welche $\sigma(P) \geq \rho$ ist. Diese Punkte bilden eine Menge $v = v(\mathfrak{v}, \rho)$, $\rho \leq r$. Für $\rho = 0$ ist $v(\mathfrak{v}, \rho) = \mathfrak{v}$. Die Menge v ist abgeschlossen und konvex. Ihre Grenze $\overline{v}$ verlauft für $\rho > 0$ innerhalb $\overline{\mathfrak{v}}$.

Jeder Punkt von $\overline{v}$ hat von $\overline{\mathfrak{v}}$ die Entfernung ρ; aber ein Punkt von $\overline{\mathfrak{v}}$ kann von $\overline{v}$ auch eine Entfernung, die grösser als ρ ist, haben.

Trotz der unvollständigen Analogie soll $\overline{v}$ eine innere Paralellkurve von $\overline{\mathfrak{v}}$ heissen.

Da das Jordan-sche Flächenmass von $\overline{\mathfrak{v}}$ den Wert Null hat, bestehen die Beziehungen:

$$\text{Flächenmass von } u(\mathfrak{v}, \rho) \longrightarrow \text{Flächenmass von } \mathfrak{v} \quad \text{wenn } \rho \longrightarrow 0 \tag{5}$$

und

$$\text{Flächenmass von } v(\mathfrak{v}, \rho) \longrightarrow \text{Flächenmass von } \mathfrak{v} \quad \text{wenn } \rho \longrightarrow 0. \tag{6}$$

3^0. Die kleinste konvexe Punktmenge, die eine beschränkte Menge enthält, soll nach dem Vorschlag des Herrn Blaschke die konvexe Hülle jener Menge heissen.

Es seien α und β zwei konvexe Bereiche, die konvexe Hülle von $(\alpha + \beta)$ heisse γ. Wir bilden die Mengen $u(\alpha, \rho)$, $u(\beta, \rho)$ und $u(\gamma, \rho)$. Dann ist $u(\gamma, \rho)$ die konvexe Hülle von $[u(\alpha, \rho) + u(\beta, \rho)]$. Denn ein Punkt von γ, der nicht zu $(\alpha + \beta)$ gehört, liegt auf einer Strecke, die einen Punkt von α mit einem Punkt von β verbindet.

Weiters bilden wir die Mengen $v(\alpha, \rho)$, $v(\beta, \rho)$ und $v(\gamma, \rho)$.

Die konvexe Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ ist nicht notwendig die Menge $v(\gamma, \rho)$, wie man an Beispielen zeigt, aber sie ist in $v(\gamma, \rho)$ enthalten. Des weiteren besteht folgende Beziehung:

Die Zahl $\rho_0 > 0$ sei fixirt. Dann ist $v(\gamma, \rho_0)$ in der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ für alle hinreichend kleinen Werte von ρ enthalten.

Diese Beziehung beweist man wie folgt:

Da bei $\rho' < \rho''$ die Hülle von $[v(\alpha, \rho'') + v(\beta, \rho'')]$ in der Hülle von $[v(\alpha, \rho') + v(\beta, \rho')]$ enthalten ist, kann man durch die Methode der Einschachtelung schliessen:

Tritt $v(\gamma, \rho_0)$ aus der Hülle aller $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, $\rho > 0$ heraus, so gibt es einen Punkt P von $v(\gamma, \rho_0)$, der ausserhalb der Hülle aller $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, $\rho > 0$ liegt.

Die Beziehung ist also bewiesen, wenn wir zeigen:

Ein beliebig fixirter Punkt P innerhalb $\overline{\gamma}$ liegt innerhalb der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, wenn $\rho = \rho(P)$ hinreichend klein gewählt wird.

Dieses letztere ist aber leicht einzusehen; ziehen wir nämlich zwei Sehnen P_1P_2 und P_3P_4 von $\overline{\gamma}$, die sich in P schneiden. Die Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$ wird P im Innern enthalten, wenn sie in hinreichend kleine Umgebungen der Punkte P_i, $i = 1, 2, 3, 4$ eindringt.

Nun ist P_i entweder auf der Grenze von α, oder auf der Grenze von β, oder auf einer Strecke, die einen Grenzpunkt von α mit einem Grenzpunkt von β verbindet.

Im ersten und zweiten Fall wird die Vereinigungsmenge $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$, im dritten Fall die Hülle dieser Vereinigungsmenge in eine vorgeschriebene Umgebung von P_i eindringen, wenn $\rho < \rho_i$ ist. Für $\rho <$ Min. $(\rho_1, \rho_2, \rho_3, \rho_4)$ liegt dann P im Inneren der Hülle von $[v(\alpha, \rho) + v(\beta, \rho)]$.

4⁰. Jetzt kann man in aller Strenge den (sehr plausibeln) Satz beweisen:

Hält man α fest und bewegt β stetig, so ändert sich das Flächenmass von γ stetig; mit andern Worten:

Die Kurve β werde in die Lage β' verschoben; hierbei komme der Punkt P von β nach P' und die grösste der Strecken PP' habe die Länge d. Das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta)$ geht über in das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta')$ und erleidet eine Änderung e.

Wird ε beliebig angegeben, so gibt es ein $\delta = \delta(\varepsilon)$ so, dass bei jeder Verschiebung von β, für welche $d < \delta$ ist, $e < \varepsilon$ sein wird.

Beweis: Wir wählen ein δ_1 so, dass das Flächenmass von $[u(\gamma, \delta_1) - \gamma]$ kleiner sei, als ε. Ist bei einer Verschiebung $d < \delta_1$, so ist $(\alpha + \beta')$ in $[u(\alpha, \delta_1) + u(\beta, \delta_1)]$, also in $u(\gamma, \delta_1)$ enthalten; d. h. das Flächenmass der Hülle ist nach oben stetig.

Ferner wählen wir δ_2 so, dass das Flächenmass von $[\gamma - v(\gamma, \delta_2)]$ kleiner als ε sei und hierauf ein δ_3 so, dass $v(\gamma, \delta_2)$ in der Hülle von $[v(\alpha, \delta_3) + v(\beta, \delta_3)]$ enthalten ist. Ist bei einer Verschiebung $d < \delta_3$, so ist $v(\beta, \delta_3)$ in β', also die Hülle von $[v(\alpha, \delta_3) + v(\beta, \delta_3)]$ in der Hülle von $(\alpha + \beta')$ enthalten; d. h. das Flächenmass der Hülle ist nach unten stetig.

5⁰. Kommt bei festgehaltenem α und variabel gelagertem β das Flächenmass der Hülle von $(\alpha + \beta)$ der Zahl h_0 beliebig nahe, so gibt es eine Lage von β, in welcher das Flächenmass der Hülle genau $= h_0$ ist.

Es sei nämlich das Dreieck ABC mit β starr verbunden: einer Folge von Lagen der Figur β, für welche die Flächen-

masse der Hülle gegen h_0 konvergiren, entspricht eine Folge von Dreieckslagen $A_n B_n C_n$. Ein Häufungsdreieck sei $A_0 B_0 C_0$, die entsprechende Lage von β sei β_0. Die Hülle von $(\alpha + \beta_0)$ hat laut dem oben bewiesenen Satz ein Mass, das weder grösser, noch kleiner sein kann, als h_0.

6°. Wir kehren jetzt zur Bestimmung des Zahlenwertes von g_0 zurück. Nach dem soeben dargelegten ist g_0 nicht nur untere Grenze, sondern auch Minimum der Menge der Zahlen g; es soll die zugehörige Tafel G_0 vom Flächenmass g_0 aufgesucht worden.

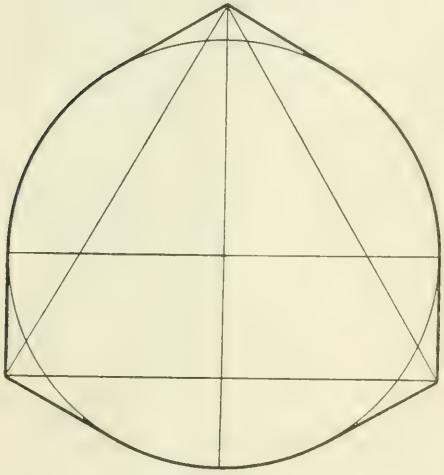


Fig. 5.

Es liegt nahe zu vermuten, dass G_0 durch diejenige gegenseitige Lage von Kreis und Dreieck bestimmt wird, in welcher Kreis- und Dreiecksmittelpunkt zusammenfallen. In dieser Lage entsteht die in Fig. 5 dargestellte Tafel G_1 mit dem Flächenmass

$$g_1 = \frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4}.$$

Wir werden zeigen, dass in der Tat $g_0 = g_1$ ist. Hierzu betrachten wir alle möglichen gegenseitigen Lagerungen der beiden Figuren.

7°. Liegt der Kreismittelpunkt ausserhalb oder auf der Dreieckslinie, so ist $g > \frac{\pi}{8} + \frac{\sqrt{3}}{4}$, wie eine durch den

Kreismittelpunkt gehende Stützgerade der Dreiecksfläche zeigt. Beim Aufsuchen von G_0 haben wir also nur gegenseitige Lagen der zwei Figuren zu betrachten, bei welchen der Mittelpunkt O ($x = 0$, $y = 0$) des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$ innerhalb der Dreiecksfläche ABC liegt.

8⁰. Hat der Punkt U den Abstand $u \geqq \frac{1}{2}$ vom Kreismittelpunkt, so hat die konvexe Hülle von (Kreis U) das Flächenmass

$$\frac{\pi}{4} + f(u) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{4}\left[\sqrt{4u^2 - 1} - \arccos\frac{1}{2u}\right],$$

$$u \geqq \frac{1}{2}, \quad 0 \leqq \arccos\frac{1}{2u} < \frac{\pi}{2}.$$

Bemerken wir, dass $f'\left(\frac{1}{2}\right) = 0$ ist und dass $f(u)$ und $f'(u)$ für $u \geqq \frac{1}{2}$ stetig wachsen.

9⁰. Liegt die Dreiecksecke A innerhalb des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$ und dringt die Gerade BC in den Kreis nicht ein, so ist

$$g = \frac{\pi}{8} + \frac{1}{2} = g_1,$$

wie die zu BC paralelle und durch O ziehende Sehne von G zeigt. Liegt A innerhalb des Kreises und dringt BC in den Kreis ein, so ist

$$g = \frac{\pi}{4} + f(b) + f(c),$$

wo b und c die Abstände OB und CC bedeuten. Dreht man das Dreieck so um B, dass C sich O nähert, so bleibt $f(b)$ unverändert und $f(c)$ nimmt ab. Also liegt auf der Tafel G_0 kein Eckpunkt des Dreiecks innerhalb des Kreises.

10^0. Liegt A auf der Kreisperipherie, etwa im Punkte $\left(x = -\frac{1}{2},\ y = 0\right)$, so liegen B und C auf der Halbebene $x > 0$. Bei einer Verschiebung des Dreiecks um ξ in der Richtung der x-Achse ist für $g = g(\xi)$

$$\frac{dg(\xi)}{d\xi} = f'(a)\frac{da}{d\xi} + f'(b)\frac{db}{d\xi} + f'(c)\frac{dc}{d\xi},$$

wo a, b, c die Distanzen der Dreiecksecken vom Kreismittelpunkt bedeuten. Da

$$f'(a) = 0,\quad f'(b) > 0,\quad f'(c) \gtrless 0,\quad \left(\frac{db}{d\xi}\right)_{\xi=0} > 0,\quad \left(\frac{dc}{d\xi}\right)_{\xi=0} > 0$$

ist, kann die Lage $\xi = 0$ nicht das Minimum von g liefern.

Daher kommen für G_0 nur Lagen in Betracht, in welchen jeder Eckpunkt des Dreiecks ausserhalb des Kreises fällt und jede Seite des Dreiecks in den Kreis eindringt. In einer solchen Lage ist

$$g = \frac{\pi}{4} + f(a) + f(b) + f(c).$$

11^0. Es seien nun a, b, c nicht alle gleich, z. Bp. sei $b > c$. Der Eckpunkt A liege wieder auf der negativen x-Achse, B über, C unter der x-Achse. Verschieben wir das Dreieck in der Richtung der y-Achse um η, so ist für $g = g(\eta)$

$$\left(\frac{dg(\eta)}{d\eta}\right)_{\eta=0} = f'(a)\left(\frac{da}{d\eta}\right)_{\eta=0} + f'(b)\left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} + f'(c)\left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0}.$$

Hierbei ist

$$\left(\frac{da}{d\eta}\right)_{\eta=0} = 0,\quad \left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} > 0,\quad \left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0} < 0,\quad f'(b) > 0,\quad f'(c) > 0,$$

und

$$\left(\frac{db}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \sin\beta,\quad \left(\frac{dc}{d\eta}\right)_{\eta=0} = \sin\gamma,$$

wo β und γ die Winkeln bedeuten, die die Halbstrahlen OB und OC mit der positiven x-Achse einschliessen. Elementargeometrisch zeigt man, dass $\sin\beta > 0$, $\sin\gamma < 0$ und $|\sin\beta| > |\sin\gamma|$ ist. Hieraus folgt

$$\left(\frac{dg(\eta)}{d\eta}\right)_{\eta=0} > 0,$$

d. h. die betrachtete Lage ABC kann für g nicht den Wert g_0 ergeben.

Die einzige übrige Möglichkeit ist

$$a = b = c, \quad \text{also ist } g_0 = g_1.$$

12°. Der Apparat, der für diesen bescheidenen Specialfall angewendet wurde, kann, wie ich glaube, nicht wesentlich vereinfacht werden, wenn man nur einen wirklichen Beweis führen will.

Die in Fig. 5 dargestellte Tafel ist auch fähig das Kreisbogendreieck von der konstanten Breite 1 aufzunehmen. Bei dem Versuch, andere Paare von exponirten Figuren zu kombiniren, kam ich zu keiner weiteren Verschärfung der unteren Grenze von τ_0.

Dann versuchte ich die kleinste Tafel zu bestimmen, die drei gegebene Figuren aufnimmt. Hierbei stiess ich aber auf alle Schwierigkeiten des allgemeinen Problems.

13°. Die Tafel G_1 ist keine Minimaltafel. So ist es beispielweise nicht möglich das reguläre Kreisbogenfünfeck von der konstanten Breite 1 auf G_1 zu plaziren.

14°. Es sei auch bemerkt, dass G_1 eine und die einzige unter den Tafeln G ist, für welche der Umfang $u = u(G)$ ein Minimum ist.

Der Umfang von G_1 ist

$$u_1 = 4g_1 = \frac{\pi}{2} + \sqrt{3}.$$

Dass jede von G_1 verschiedene Tafel G einen Umfang $u > u_1$ hat, sieht man wie folgt ein:

Liegt der Kreismittelpunkt nicht innerhalb der Dreiecksfläche, so ist

$$u \geq \frac{\pi}{2} + 2 > u_1;$$

denn werden C und der Kreismittelpunkt durch die Gerade AB getrennt, oder liegt O auf der Geraden AB, so teilt die Gerade AB den Umfang von G in zwei Bogen, deren einer $> \frac{\pi}{2}$, der andere > 2 ist.

Liegt O innerhalb der Dreiecksfläche, A innerhalb des Kreises und dringt die Grade BC nicht in den Kreis ein, so ziehe man die Sehne KL von G, die durch den Kreismittelpunkt geht und paralell zu BC lauft. Einer der durch K und L begrenzten Bogen von G ist $\geq \frac{\pi}{2}$, der andere > 2, da der Abstand der Geraden BC und KL zumindest $\frac{1}{2}$ ist. Also ist in einem solchen Fall wieder

$$u > u_1.$$

Bej jeder anderen Lagerung von Kreis und Dreieck besteht der Umfang von G aus Bogen- und Tangentstücken des Kreises $x^2 + y^2 = \frac{1}{4}$; dann ist aber Umfang und Flächenmass von G proportional und man hat

$$u = 4g > 4g_1 = u_1$$

und das Gleichheitszeichen gilt nur für die Tafel G_1.

4. Existenz von minimalen Tafeln.

1⁰. Zuletzt beweise ich, dass es brauchbare Tafeln vom Flächenmass τ_0 wirklich gibt. Der Schlüssel

des Beweises ist der schöne Satz des Herrn BLASCHKE über konvergente Folgen konvexer Gebiete,[1] der für uns in folgender Fassung in Betracht kommt:

$\mu_1, \mu_2, \mu_3, \ldots$ sei eine Folge von ebenen, abgeschlossenen, konvexen Gebieten; jedes μ_i sei im Kreise $x^2 + y^2 \leq R^2$ enthalten und jedes enthalte den Kreis $x^2 + y^2 \leq r^2$.

Dann gibt es eine Teilfolge $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots$ der Folge der μ_i und ein konvexes Gebiet ν mit folgenden Eigenschaften:

1) Wird $\rho > 0$ beliebig angegeben, so sind alle ν_{k+1}, ν_{k+2}, $\nu_{k+3}, \ldots$ in $u(\nu, \rho)$ enthalten, wenn $k = k(\rho)$ passend gewählt wird; 2) wird $0 < \rho < r$ beliebig angegeben, so ist der Bereich $v(\nu, \rho)$ in allen ν_{l+1}, ν_{l+2}, $\nu_{l+3}, \ldots$ enthalten sein, wenn $l = l(\rho)$ hinreichend gross gewählt wird.

Aus diesen Beziehungen folgt dann:

$$\text{Flächenmass von } \nu_k \to \text{Flächenmass von } \nu \quad \text{wenn } k \to \infty. \tag{7}$$

Wir denken uns nun eine brauchbare Tafel T_n so bestimmt, dass ihr Flächenmass $< \tau_0 + \frac{1}{n}$ sei und legen sie so in die Ebene, dass der Mittelpunkt des in T_n enthaltenen grössten Kreises auf den Punkt $x = 0$, $y = 0$ falle. In dieser Lage soll die Tafel μ_n heissen; die durch die Teilfolge $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \ldots$ bestimmte Grenztafel ν hat dann laut (7) das Flächenmass τ_0; ν ist aber eine brauchbare Tafel.

Es sei nämlich γ eine konvexe Kurve vom Durchmesser 1, ABC ein mit γ starr verbundenes Dreieck; γ_i sei eine Lage von γ, die in ν_i enthalten ist; dabei komme ABC in die Lage $A_iB_iC_i$. Ein Häufungsdreieck der Folge $A_1B_1C_1$,

[1] Kreis und Kugel. Leipzig 1915, pg. 62.

$A_2B_2C_2$, $A_3B_3C_3$, ... sei $A^0B^0C^0$, die entsprechende Lage von γ heisse γ^0. Dann ist γ^0 in ν enthalten.

Ist nämlich P^0 ein Punkt auf γ^0, so ist er Häufungspunkt der Menge der homologen Punkte P_1, P_2, P_3, ... Von einem $k = k(\rho)$ angefangen liegen alle Punkte P_{k+1}, P_{k+2}, P_{k+3}, ... innerhalb $u(\nu, \rho)$, da ja die Kurven γ_{k+1}, γ_{k+2}, γ_{k+3}, ... auf Tafeln, die innerhalb $u(\nu, \rho)$ liegen, placirt sind. Hieraus folgt, dass P^0 nicht ausserhalb ν liegen kann.

2⁰. Der Beweis ist — freilich dank des Blaschke-schen Satzes — überaus einfach; es ist mir aber nicht gelungen zu entscheiden, ob es eine oder mehrere Tafeln T vom Masse τ_0 gibt.

3⁰. Nachdem die Existenz von Minimaltafeln nachgewiesen ist, kann man die Ungleichung $\tau_0 > g_0$ in $\tau_0 > g_0$ verschärfen. Enthält nämlich die Tafel T_0 die Tafel G_1, so ist laut III. 13⁰ die Tafel G_1 ein echter Teil von T_0. Enthält T_0 die Tafel G_1 nicht, so enthält sie eine von G_1 verschiedene Tafel G, die schon für sich ein Mass $> g_1$ hat.

4⁰. Ein zum behandelten duales Problem ist das folgende:

Unter allen Tafeln T, welche die Ueberdeckungseigenschaft haben, sind diejenigen festzustellen, deren Umfang $u = u(T)$ minimal ist.

Die Existenz der Lösung wird genau, wie bei dem ersten Problem, nachgewiesen. Ist u_0 der minimale Umfang, so ist

$$4g_0 < u_0 < u(T_4)$$

oder

$$3{,}302 < u_0 < 3{,}382,$$

und der Wert 3,342 gibt u_0 bis auf $\pm$ $^4/_{100}$ genau an.

Offen bleibt die Frage, ob die Lösung des zweiten Problems eindeutig ist und ob die beiden Probleme eine gemeinsame Lösung besitzen. Nach Form, Flächenmass und Umfang von T_4 wird man es für wahrscheinlich ansehen können, dass beide Probleme je eine Lösung haben und dass diese Lösung für beide von derselben Form ist.

København, August 1919.

Dr. Julius Pál
aus Gyør, Ungarn.

Færdig fra Trykkeriet den 25. Februar 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 3.

ET METALS FORDAMPNINGS-HASTIGHED I EN LUFTART

AF

SOPHUS WEBER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

§ 1. Et Stofs Fordampningshastighed under forskellige fysiske Omstændigheder har tidligere været Genstand for en Række Undersøgelser, idet man baade har undersøgt Fordampningshastigheden i Vakuum[1] og i en Luftatmosfære,[2] naar denne er i Temperaturligevægt med det fordampende Stof. Da det imidlertid ogsaa er af stor Betydning at kende et Stofs Fordampningshastighed samt dennes Afhængighed af Luftartens Tryk og fysiske Egenskaber, naar der er Forskel mellem Stoffets og den omgivende Luftarts Temperatur, skal jeg i det følgende prøve paa at behandle dette Spørgsmaal. Dette Problems Løsning har ogsaa Interesse for Glødelampeindustrien, siden man i de saakaldte Halvwattlamper omgiver Glødelegemet med en Luftart for at formindske dettes Fordampning. Paa denne Maade forhindres det nemlig, at Wolframmolekylerne, saaledes som i Vakuumlampen, flyver retlinet hen til Glasvæggen; i Stedet herfor foregaar der i Halvwattlampen en Diffusion af Wolframmolekyler gennem den omgivende Luftart.

Havde vi nu her at gøre med en stillestaaende Luftart, var Problemet ganske simpelt. I dette Tilfælde vilde Wolframmolekylernes Diffusionshastighed, og altsaa ogsaa Glødelegemets Vægttab, være omvendt proportional med Luftartens Tryk, men dette gælder naturligvis ikke her, da

[1] Martin Knudsen: Ann. d. Ph. 47, p. 697, 1915. I. Langmuir: Ph. Review. 2, p. 329, 1913.

[2] J. Stefan: Wien. Ber. 83, p. 943, 1881. J. v. Pallich: Wien. Ber. 106, p. 384, 1897.

Glødelegemets højere Temperatur giver Anledning til Strømninger i Luftarten, og disse gør ogsaa deres Indflydelse gældende paa Diffusionens Forløb.

For at undersøge, hvorledes Fordampningshastigheden herved forandres, maa vi først beregne disse Strømninger og derpaa deres Indflydelse paa Diffusionen, men netop Beregningen af de Strømninger, som opstaar ved den frie Konvektion, er et saa vanskeligt matematisk Problem, at det endnu ikke er lykkedes at gennemføre den matematiske Behandling[1,2].

I et enkelt Tilfælde er det imidlertid muligt at undersøge dette med Tilnærmelse, idet vi gør Brug af forskellige Antagelser, som L. Lorenz[3] har anvendt ved Beregningen af en vertikal Plades Varmetab, naar denne afkøles frit i Luften.

§ 2. Lad os betragte en uendelig bred, lodret staaende Plade (Fig. 1), hvis Højde er H, og hvis Temperatur er

[1] Sml. A. Oberbeck: Ann. d. Ph. VII, 1879. p. 271.

[2] Beregning af et Legemes Varmetab i strømmende Vædsker er behandlet af Boussinesq (Théorie analytique de la chaleur, II, 1903) og af A. Russell (Ph. Mag. 20, 1910, p. 591). Gaaende ud fra at Vædsken er diatherman, gnidningsfri og usammentrykkelig, samt at Strømningens Forløb ikke forandres ved Temperaturfaldet, kan Boussinesq gennemføre den matematiske Behandling i enkelte Tilfælde. Gaar man ud fra de samme Forudsætninger, er det ogsaa muligt at beregne Legemets Fordampningshastighed. Man finder saaledes, hvis man betragter en Cylinder, som har Diametren $2r$, og som befinder sig i en strømmende Luftart eller Vædske, hvis Strømningsretning er vinkelret paa Cylinderens Akse, og hvis Strømningshastighed i stor Afstand fra Cylinderen er w, at den fra Cylinderens Overflade bortdiffunderede Mængde, h, pr. cm² og per sec. er bestemt ved:

$$h = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{w \cdot D}{\pi \cdot r}} \cdot \sigma_0,$$

hvor D er Diffusionskoefficienten og σ_0 Concentrationen ved Cylinderens Overflade. Jeg skal imidlertid i en senere Afhandling komme nærmere ind paa disse Beregninger.

[3] L. Lorenz: Ann. d. Ph. XIII, 1881, p. 582.

$T + \theta_0$, medens den omgivende Lufts Temperatur i uendelig Afstand fra Pladen er T. Med LORENZ kan vi nu med Tilnærmelse antage, at de opstaaede Strømninger kun foregaar vertikalt, altsaa parallelt med Pladen, og at Strømningshastigheden, w, alene afhænger af Afstanden fra Pladen, altsaa alene afhænger af x-Koordinaten. I dette Tilfælde er

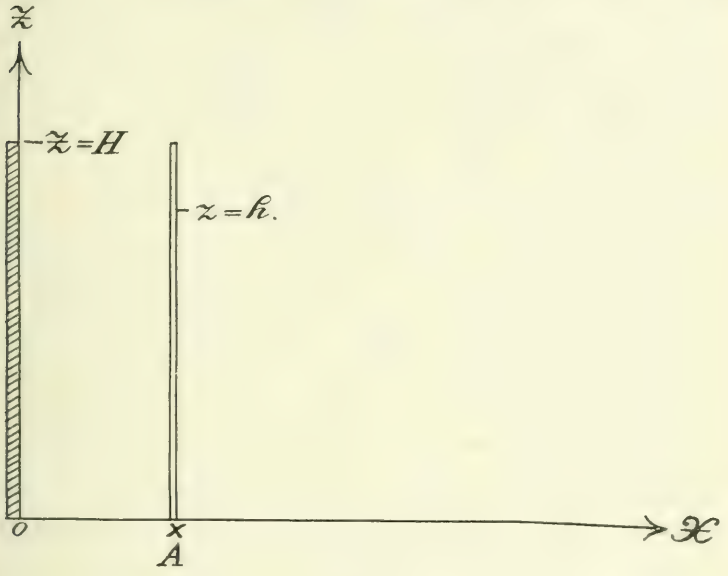


Fig. 1.

Strømningen i den stationære Tilstand bestemt ved følgende Ligning:

$$\eta \cdot \frac{d^2w}{dx^2} = (\rho_x - \rho_\infty) \cdot g,$$

hvor η betegner Luftartens indre Gnidning og ρ dens Vægtfylde.

Hvis θ ikke er for stor i Sammenligning med T, finder vi med Tilnærmelse heraf:

$$\eta \cdot \frac{d^2w}{dx^2} = (\rho_x - \rho_\infty) \cdot g = \div \rho_\infty \cdot g \cdot \frac{\theta}{T} \qquad (1)$$

Lad os nu undersøge, hvorledes det gaar med Temperaturen af den omgivende Luft. Betragter vi en lille Luftmasse, som stiger til Vejrs i Punktet A, har denne i dette Punkt Temperaturen T. Under Strømningen stiger nu denne Luftmasses Temperatur og vedbliver at stige, indtil den har opnaaet sin højeste Temperatur, $T + \theta$. Naar dette er sket, strømmer Luftmassen videre med Temperaturen $T + \theta$ uden at opvarmes yderligere. Lad os antage, at Luftmassen har naaet sin højeste Temperatur i Afstanden h fra x-Aksen, og at h er mindre end H. For $z = H$, er altsaa $\frac{d\theta}{dz} = 0$.

Hvad denne sidste Antagelse angaar, ser man let, at denne er desto bedre opfyldt, jo nærmere Luftlaget ligger ved Pladen, altsaa for de Luftlag, for hvilke x er en lille Størrelse. Dette er for det følgende af stor Betydning, da netop de Luftlag, som ligger tættest inde ved Pladen, er bestemmende for Pladens Varmetab og dens Fordampningshastighed.

Ved Hjælp af denne Antagelse ses det let, naar man betragter Lamellen, Hdx, at Temperaturfordelingen i den omgivende Luft med Tilnærmelse bestemmes ved Ligningen:

$$w \cdot \rho_x \cdot c_p (T + \theta - T) = k \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} \cdot H$$

eller

$$\rho_x \cdot c_p \cdot w \cdot \theta = k \cdot H \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2}, \qquad (2)$$

hvor k er Luftartens Varmeledningsevne og c_p dens Varmefylde.

Da ρ_x, k og η er bekendte Funktioner af Temperaturen, kan man nu indsætte disses Middelværdier i Ligningerne (1) og (2).

I dette Tilfælde bliver Differentialligningerne (1) og (2)

$$0 = g \cdot \frac{\theta}{T} + \frac{\eta}{\rho} \cdot \frac{d^2w}{dx^2} \qquad (3)$$

og $$\theta \cdot w = \frac{k}{\rho \cdot c_p} \cdot H \cdot \frac{d^2\theta}{dx^2} \qquad (4)$$

med Grænsebetingelserne:

$$x = 0, \quad w = 0, \quad \theta = \theta_0$$
$$x = \infty, \; w = 0, \quad \theta = 0, \quad \frac{d\theta}{dx} = 0, \quad \frac{dw}{dx} = 0.$$

Transformerer vi Ligningerne (3) og (4) ved Hjælp af $x = \alpha \cdot x_1$, $w = \beta \cdot w_1$ og $\theta = \theta_0 \cdot \theta_1$ faas, naar

$$\alpha = \sqrt[4]{\frac{\eta \cdot k \cdot H \cdot T}{\rho^2 \cdot c_p \cdot g \cdot \theta_0}} \quad \text{og} \quad \beta = \sqrt{\frac{k \cdot g \cdot H \cdot \theta_0}{\eta \cdot c_p \cdot T}},$$

$$0 = \theta_1 + \frac{d^2 w}{dx_1^2} \quad \text{og} \quad \theta_1 \cdot w_1 = \frac{d^2\theta_1}{dx_1^2}. \quad (5) \text{ og } (6)$$

Grænsebetingelserne bliver efter Transformationen:

$$x_1 = 0 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 1$$
$$x_1 = \infty \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 0.$$

Ved denne Transformation har man altsaa opnaaet, at der kun optræder Talkoefficienter i Ligningerne, samt at alle Grænseværdier er rene Tal; heraf følger, at der i disse Ligningers Integraler ogsaa kun kan forekomme Talkoefficienter. Disse Integraler kan derfor fremstilles ved Potensrækker i x_1, hvis Koefficienter alle er rene Tal.

Da imidlertid $\theta = 0$ for $x_1 = \infty$, er det simplere at transformere Ligningerne (5) og (6) ved Hjælp af

$$x_1 = \log_{\text{nat}} \frac{1}{1 - y}.$$

Ligningerne (5) og (6) bliver da:

$$\frac{d^2\theta_1}{dy^2}(1-y)^2 - \frac{d\theta_1}{dy}(1-y) = \theta_1 \cdot w_1$$

$$\frac{d^2 w_1}{dy^2}(1-y)^2 - \frac{dw_1}{dy}(1-y) + \theta_1 = 0.$$

Integralerne for disse Ligninger kan nu skrives:

$$\theta_1 = 1 + b_1 y + b_2 y^2 + \ldots + b_n y^n + \ldots$$

og $$w_1 = a_1 y + a_2 y^2 + \ldots + a_n y^n + \ldots$$

hvor a_1, a_2, $a_3 \ldots$ og b_1, b_2, $b_3 \ldots$ alle er rene Tal.

Grænsebetingelserne er her:

$$y = 0 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 0$$
$$y = 1 \quad w_1 = 0 \quad \theta_1 = 1$$

Koefficienterne $a_1, a_2, a_3 \ldots, b_1, b_2, b_3 \ldots$ kan nu bestemmes ved Tilnærmelser, idet man hver Gang tager flere og flere Led i Rækkeudviklingerne med. Heraf findes:

$$w_1 = 0{,}587\, y - 0{,}207\, y^2 - 0{,}204\, y^3 - \ldots.$$

Sætter vi $\psi = \frac{k}{c_p \cdot \eta}$ (for enatomige Luftarter er $\psi = 1{,}5$), faas:

$$w = \frac{\beta}{\alpha} \cdot w_1 = \sqrt[4]{\frac{H \cdot g^3 \cdot \theta_0^3}{\psi \cdot T^3}} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} (0{,}59x - 0{,}50x^2 - \ldots.).$$

Ved Hjælp af dette Udtryk kan Hastighedens Afhængighed af Afstanden fra Pladen undersøges. I kort Afstand fra Pladen, x = ca. 0,6, har Hastigheden, saaledes som man ogsaa maatte vente, et Maximum[1].

§ 3. Da vi nu har fundet et Udtryk for de ved Konvektionen opstaaede Strømninger, kan vi gaa over til at undersøge disses Indflydelse paa Diffusionen. Lad os igen betragte Pladen H i den stationære Tilstand. I dette Tilfælde faar vi, at Diffusionen's Forløb bestemmes ved Differentialligningen:

$$w \cdot \frac{d\sigma}{dz} = D\left(\frac{d^2\sigma}{dx^2} + \frac{d^2\sigma}{dz^2}\right) \tag{7}$$

hvor σ betegner Concentrationen i Punktet (x, z) og D Diffusionskoefficienten. Grænsebetingelserne er her:

[1] Beregner man ved Hjælp af det foregaaende Udtrykket $-k\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_{x=0}$, findes naturligvis Lorenz's bekendte Formel for Varmetabet for en Plade, som afkoles frit i Luften.

$$x = \infty \quad w = 0 \quad \frac{d\sigma}{dx} = 0 \quad \sigma = 0$$
$$x = 0 \quad w = 0 \qquad\qquad \sigma = \sigma_0$$

hvor Værdien for σ_0 i dette Tilfælde kan beregnes af den kendte Værdi for Metallets Damptryk[1].

For at integrere Ligning (7) maa vi nu gøre den Antagelse, at alene de Luftlag, som ligger tættest inde ved Pladen, er af Betydning for Diffusionens Forløb[2]. Er dette nemlig Tilfældet, kan vi se bort fra de højere Potenser af x i Udtrykket for w.

Hvis vi desuden ser bort fra Diffusionen i Strømningens Retning, hvad sikkert er tilladt, da Størrelsen $D \cdot \frac{d^2\sigma}{dz^2}$

[1] Martin Knudsen: Ann. d. Ph. 47, 1915, p. 697, I. Langmuir: Ph. Z. 1913, p. 1273.

[2] At denne Antagelse er berettiget, kan man let paavise for Varmetabets Vedkommende. Af denne Forudsætning følger nemlig, at to parallelle Traade, som begge afkoles frit i Luften, kun paavirker hinandens Varmetab, naar de bringes meget tæt til hinanden. At dette virkelig er Tilfældet, paavises let experimentelt f. Eks. ved at nærme to parallelle glødende Traade til hinanden eller ved at undersøge Varmetabet for en Spiral, som rækkes længere og længere ud. Paa denne Kendsgerning synes det, at Langmuir (Phys. Rev. 34, 1912, p. 401) har bygget sin Arbejdshypothese, i Følge hvilken Konvektionen virker ganske paa samme Maade, som om Varmeafgivelsen alene foregaar ved Ledning i et »stationært« Lag inde ved den varme Traads Overflade. Denne Arbejdshypothese, som han har udarbejdet nærmere, gengiver temmelig godt Maalingerne for glødende Traades Varmetab. Overensstemmelsen hidrører imidlertid for en stor Del fra, at han bestemmer den ubekendte Størrelse, Lagets Tykkelse, ved Hjælp af de experimentelle Maalinger. Man kunde derfor ogsaa tænke sig, at Langmuirs Teori kunde gengive Diffusionens Forløb, men det viser sig hurtigt, at dette ikke er Tilfældet. Anvender man nemlig de Værdier, som Langmuir ved Hjælp af Varmetabet har fundet for det stationære Lags Tykkelse, viser det sig, at man ved Atmosfæretryk finder Værdier for Fordampningshastigheden, som er ca. 7 Gange for smaa (sml. senere). Da desuden Fordampningshastighedens Afhængighed af Trykket heller ikke stemmer med Forsøgene, skal jeg ikke her komme nærmere ind paa Langmuirs Theori. Jeg haaber imidlertid senere at komme tilbage hertil i Forbindelse med Lorenz's Beregning af en Plades Varmetab.

i næsten alle Tilfælde er meget lille i Forhold til Størrelsen $w \cdot \frac{d\sigma}{dz}$, gaar Ligning (7) over til:

$$m \cdot x \cdot \frac{d\sigma}{dz} = D \cdot \frac{d^2\sigma}{dx^2}, \tag{8}$$

hvor m er bestemt ved det ovenfor fundne Udtryk for w.

Sættes i Ligning (8) $\sigma = \omega(x) \cdot e^{-pz}$, faas en Ligning for ω, som kan løses ved Hjælp af Cylinderfunktioner, men vi kan her gaa en hurtigere Vej, idet vi indfører en ny Variabel

$$y = x \sqrt[3]{\frac{m}{D \cdot z}},$$

herved bliver Ligning (8)[1]

$$\frac{d^2\sigma}{dy^2} + \frac{y^2}{3} \cdot \frac{d\sigma}{dy} = 0$$

hvoraf

$$\sigma = A + B \cdot \int e^{-\frac{1}{9} y^3} dy.$$

Da Grænsebetingelserne er

$$y = 0 \quad \sigma = \sigma_0$$
$$y = \infty \quad \sigma = 0, \quad \frac{d\sigma}{dy} = 0$$

faas $$A = 0 \quad \text{og} \quad \sigma = B \int_{\infty}^{y} e^{-\frac{1}{9} y^3} dy.$$

Integralets underste Grænse maa være ∞, da $\sigma = 0$ for $x = y = \infty$. Desuden er da ogsaa Betingelsen $\sigma = 0$ for $z = 0$ tilfredsstillet, thi for $z = 0$ er $y = \infty$.

Da endvidere $\sigma = \sigma_0$ for $y = 0$, faas:

$$B = \frac{\sigma_0}{\int_{\infty}^{0} e^{-\frac{1}{9} y^3} dy} = -\frac{\sigma_0}{\sqrt[3]{9} \cdot \Gamma(1 + \frac{1}{3})},$$

hvor $\Gamma(1 + \frac{1}{3}) = \pi(\frac{1}{3}) = 0{,}893$.

[1] Ligningen $\frac{d^2\sigma}{dx^2} = m \cdot x^n \cdot \frac{d\sigma}{dz}$ kan integreres paa samme Maade, idet man sætter $y = x \cdot \sqrt[n+2]{\frac{m}{z}}$.

Vi faar altsaa:

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{\sqrt[3]{9}\,\Gamma(1+\frac{1}{3})}\int_y^\infty e^{-\frac{1}{9}y^3}\,dy = \frac{\sigma_0}{\Gamma(1+\frac{1}{3})}\cdot\int_{\varphi = x\sqrt[3]{\frac{m}{9D\cdot z}}}^\infty e^{-\varphi^3}\,d\varphi,$$

idet vi har indført den nye Variable $\varphi = \frac{y}{\sqrt[3]{9}} = x\sqrt[3]{\frac{m}{9D\cdot z}}$.

Er dQ den Mængde, som føres bort fra Fladeelementet, $1 \times dz$, i Tidsenheden, findes:

$$dQ = -D\cdot\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)_{x=0}\cdot dz = -D\cdot\frac{\sigma_0}{\Gamma(1+\frac{1}{3})}\cdot dz\cdot\left(\frac{d}{dx}\int_{\varphi = x\sqrt[3]{\frac{m}{9Dz}}}^\infty e^{-\varphi^3}\,d\varphi\right)_{x=0}$$

hvoraf

$$dQ = -\frac{D\sigma_0}{\Gamma(1+\frac{1}{3})}\cdot\sqrt[3]{\frac{m}{9Dz}}\cdot dz.$$

Heraf findes[1]

$$Q = \int_{z=0}^{z=H} dQ = \frac{\sqrt[3]{3}}{2}\cdot\frac{1}{\Gamma(1+\frac{1}{3})}\cdot\sigma_0\cdot m^{1/3}\cdot D^{2/3}\cdot H^{2/3},$$

hvor

$$m = 0{,}59\sqrt[4]{\frac{H\cdot g^3\cdot\theta_0^{\,3}}{\psi\cdot T^3}}\sqrt{\frac{\rho_1}{\eta}}\sqrt{p},$$

idet ρ_1 betegner Luftartens Vægtfylde ved Trykket $1\,^{\mathrm{Dyn}}/_{\mathrm{cm}^2}$ og p dennes Tryk.

§ 4. Vi skal nu gaa over til at betragte Diffusionskoefficienten D. Ved Integrationen af Ligning (8) har vi an-

[1] Den almindelige Løsning af det her behandlede matematiske Problem er som bekendt givet af Fourier i hans Undersøgelser over Varmeledningen, medens den her givne specielle Løsning af denne Randværdiopgave og ovenstaaende Formel først er afledet og nærmere udarbejdet af H. C. Burger i hans Dissertation: Oplossen en Groien van Kristallen, Utrecht, 1918. Saaledes som Dr. Burger ogsaa har meddelt mig, er det muligt at naa det her vundne Resultat, nemlig at Fordampningshastigheden er proportional med $\sqrt{p}$, ved Hjælp af en Dimensionsbetragtning (smln. H. C. Burger: Proc. Kon. Akad. van. Wet. Amsterdam, Vol. XXI, No. 3, p. 271.)

taget, at D er uafhængig af Concentrationen σ. Dette er i det simple Tilfælde, hvor Metallets Damptryk er forsvindende i Sammenligning med Trykket af den omgivende Luftart, ogsaa rigtigt, idet vi i dette Grænsetilfælde ifølge den almindelige kinetiske Teori (O. E. Meyer) finder:[1]

$$D = \frac{1}{3}\,\Omega_1 \cdot \lambda_1,$$

hvor Ω_1 er Metalmolekylernes Middelhastighed og λ_1 deres frie Middelvejlængde i Blandingen. Da Metalmolekylernes Antal pr. cm^3 kan antages at være forsvindende i Sammenligning med den omgivende Lufts Antal Molekyler pr. cm^3, faas, naar denne sidste Størrelse kaldes n,

$$\lambda_1 = \frac{1}{\pi \left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_1}}}$$

hvor m_1, m_2, s_1 og s_2 henholdsvis betegner Molekularvæg-

[1] Ved Afledningen af denne Formel forudsættes, at Middelvejlængden er lille i Forhold til Apparatets Dimensioner, d. Er dette ikke Tilfældet, maa λ_1 erstattes med et Udtryk af Formen: $\frac{\lambda_1}{1 + k \cdot \frac{\lambda_1}{d}}$, idet vi her faar en Korrektion, som er analog med Glidningen og Temperaturspringet. Betragter vi nu en Blanding af en let og en tung Luftart f. Eks. Argon og Helium, ses let, at denne Korrektion er relativt større ved stort Procentindhold *He* end for stort Procentindhold Argon. Denne Korrektion er dog næppe tilstrækkelig til at forklare Diffusionskoefficientens Variation med Blandingsforholdet, saaledes som denne er funden i Forsøgene, da disse er foretaget med et Rør, hvis Diameter var 9 mm og ved et Totaltryk paa 1 Atm. (sml. Lonius: Ann. d. Ph. XXIX, 1909, p. 664). Ved lavere Tryk eller smaa Dimensioner kan Korrektionen imidlertid blive meget betydelig, idet man dog maa lægge Mærke til, at Diffusionen antager en ganske anden Karakter, hvis den frie Middelvejlængde bliver stor i Forhold til Apparatets Dimensioner. I dette Tilfælde maa de to Luftarter bevæge sig uafhængigt af hinanden, og Strømningerne maa da foregaa ifølge Lovene for Molekularstrømningen (sml. Martin Knudsen: Ann. d. Ph. 28, 1909, p. 114).

tene og Molekulardiametrene for Metallet og den omgivende Luftart.

Vi faar altsaa ifølge O. E. Meyer's Teori

$$D = \frac{1}{3\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}} \cdot \Omega_1.$$

Da det imidlertid har vist sig, at O. E. Meyer's Teori for Diffusionen stemmer mindre godt med Erfaringen, skal jeg her sammenligne denne Formel med den, som afledes ved at anvende den Maxwell-Stefan'ske Teori, der er udvidet af Langevin og Chapman[1]. Heraf findes

$$D = \frac{3}{32} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1.$$

Det er ikke uden Interesse at lægge Mærke til, at vi i Følge den simple kinetiske Teori faar en principielt anden Afhængighed af de to Stoffers Molekularvægte end den, man finder ifølge den eksaktere Teori. Indfører man imidlertid i O. E. Meyer's Teori Persistenskoefficienten, α_{12}, finder man ifølge Jeans[1] i det her betragtede Grænsetilfælde:

$$D = \frac{1}{3\pi} \cdot \frac{1}{\left(\frac{s_1 + s_2}{2}\right)^2} \cdot \frac{1}{n} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1 \cdot \frac{1}{1 + \alpha_{12}},$$

hvor

$$1 > \frac{1}{1 + \alpha_{12}} > \frac{3}{4}.$$

I dette Tilfælde findes altsaa ganske samme Afhængighed af m_1 og m_2 som i den Maxwell-Stefan'ske Teori. Vi skal derfor i det følgende henholde os til den Chapman'ske Formel. Vi kan skrive denne lidt simplere, idet vi indfører

[1] Sml. for disse Formlers Vedkommende: Jeans: Kinetic theory of gases, 1916, p. 323.

λ_2, Middelvejlængden af den omgivende Luftart. Vi har nemlig:

$$\lambda_2 = \frac{1}{\pi \sqrt{2} \cdot n \cdot s_2}$$

og altsaa

$$D = \frac{3\pi\sqrt{2}}{32} \cdot \left(\frac{2s_2}{s_1 + s_2}\right)^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \cdot \Omega_1 \cdot \lambda_2,$$

hvor

$$p \cdot \lambda_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{0{,}30967\sqrt{8}} \cdot \frac{\eta}{\sqrt{\rho_2}}, \text{ medens } \Omega_1 = \sqrt{\frac{8}{\pi \cdot \chi_1}},$$

hvor χ_1 er Metaldampenes Vægtfylde ved Trykket $1^{\mathrm{Dyn}/\mathrm{cm}^2}$ og ved den paagældende Temperatur.

I Udtrykket for D er nu alle Størrelser bekendt med Undtagelse af s_1, idet s_2 kan antages som temmelig godt kendt. Vi kan imidlertid skønne en højere Grænse for denne Størrelse paa følgende Maade: Lad os antage, at vi har med Wolfram at gøre; i et Grammolekyle, 184 gr, befinder der sig $6{,}12 \cdot 10^{23}$ Molekyler. Da endvidere Wolframets Vægtfylde er 18,7, findes der altsaa i een cm^3 fast Wolfram $\frac{18{,}7}{184} \cdot 6{,}12 \cdot 10^{23} = 6{,}22 \cdot 10^{22}$ Molekyler. Antager vi, at Molekylerne er haarde Kugler med Diametren s_1, og pakker vi dem saa tæt som muligt sammen, faas:

$$6{,}22 \cdot 10^{22} \cdot {s_1}^3 \cdot \frac{1}{\sqrt{2}} \leqq 1$$

eller

$$s_1 \leqq 2{,}84 \cdot 10^{-8}.$$

§ 5. Vi kender nu alle Størrelser, som indgaar i Udtrykket for Q, og kan altsaa undersøge, hvorledes Q varierer med den omgivende Lufts Tryk, p, og fysiske Egenskaber. Lad os først undersøge Variationen med Trykket. Af Udtrykket for Q findes:

$$Q \sim m^{1/3} \cdot D^{2/3} \sim (\sqrt{p})^{1/3} \cdot \left(\frac{1}{p}\right)^{2/3} \sim \frac{1}{\sqrt{p}}.$$

For samme Luftart maa man altsaa vente at finde:

$$Q \cdot \sqrt{p} = \text{konstant.}$$

Denne Relation kan vi prøve, idet E. Oosterhuis[1] har maalt Fordampningshastigheden i en Kvælstof- og i en Argonatmosfære for en Wolframtraad, hvis Temperatur holdtes konstant. Sættes Fordampningshastigheden i Vakuum lig 100, fandtes følgende Værdier:

Tryk p i cm Hg	Fordampningshastighed M_1 i N_2	M_2 i Ar	$M_1\sqrt{p}$	$M_2\sqrt{p}$
0	100	100	—	—
1	35	—	35	—
2	27	—	38	—
5	15,5	8,5	34,6	19
10	—	6,8	—	21,5
20	7,8	4,5	34,8	20
40	5,4	—	34,2	—
41,5	—	2,9	—	18,7
70	3,3 [4,0]	—	27,8 [34]	—
73	—	1,2 [2,3]	—	8,5[19,7]

I de tre første Kolonner findes Oosterhuis's Maalinger og i 4de og 5te Kolonne de heraf beregnede Værdier for $M\sqrt{p}$. Det viser sig altsaa, at Fordampningen i Kvælstof og Argon virkelig er omvendt proportional med $\sqrt{p}$, saaledes som Formlen angiver. Afvigelsen i Kvælstof ved Atmosfæretryk er ikke større, end at denne kan forklares ved Forsøgsfejlene, som naturligvis er størst ved Atmosfæretryk, hvor Fordampningen kun er ringe. Det samme gælder for den sidste Værdi for Argon, selv om Afvigelsen her næppe helt kan forklares ved Forsøgsfejlene. Til Sammenligning findes i de firkantede Parenteser de Værdier, som man ifølge Formlen kunde have ventet.

Endvidere ses af Tabellen, at Forholdet mellem For-

[1] E. Oosterhuis: Verh. XVI Ned. Nat. — en Geneesk. Congres, 1917, p. 101.

dampningshastighederne i Argon og Kvælstof er $\frac{19,8}{35} = 0,56$, medens dette Forhold ifølge Formelen for Q findes lig med 0,89. Denne Afvigelse. som er temmelig betydelig, kan sandsynligvis forklares ved, at der foregaar kemiske Reaktioner mellem Wolfram- og Kvælstofmolekylerne, idet Wolframdampen med Kvælstof kan danne Forbindelsen WN_2[1]. Herved findes naturligvis Fordampningshastigheden i Kvælstof for stor, og som Følge deraf Forholdet mellem Fordampningshastighederne i Argon og Kvælstof for lille.

[1] J. Langmuir: Amer. Chem. Soc. 35, 1913, p. 931.

Leiden 1919.

Færdig fra Trykkeriet d. 18. Juni 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. III, 4.

NOTE OM KVÆGSØLVETS KRITISKE KONSTANTER

AF

SOPHUS WEBER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SON, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

§ 1. Hvis man sammenligner Stoffernes fysiske Egenskaber ved Hjælp af Loven om de overensstemmende Tilstande, synes det, som om de enatomige Stoffer, *He*, *Ar*, *Ne*, *Kr* og *Xe* korresponderer med hverandre, selv om de indbyrdes viser større Afvigelser end de normale Stoffer[1]. For det enatomige Kvægsølv er de kritiske Konstanter endnu ikke experimentelt bestemte, men er skønnede af HAPPEL[2] og ARIES[3], der undersøgte, hvilke Værdier man maa tillægge det kritiske Tryk, p_k, og den kritiske Temperatur, t_k, for at opnaa, at Kvægsølvets reducerede Damptrykkurve falder sammen med den reducerede Damptrykkurve for et enatomigt Stof. HAPPEL fandt ved at sammenligne Argon og Kvægsølv paa denne Maade:

$$t_k = 1370^\circ\,\mathrm{K} \quad \text{og} \quad p_k = 456 \text{ Atm.},$$

medens ARIES fandt

$$t_k = 1350^\circ\,\mathrm{K} \quad \text{og} \quad p_k = 420 \text{ Atm.}$$

Senere har J. VAN LAAR[4] ad ganske anden Vej forsøgt at skønne Kvægsølvets kritiske Kontanter og fandt som de sandsynligste Værdier:

[1] Sml. I. P. KUENEN: Die Zustandsgleichung 1907 p. 140.
[2] H. HAPPEL; Ann. d. Ph. (4) p. 351 (1904).
[3] E. ARIES: C. R. 166 p. 334. 1918.
[4] J. VAN LAAR: Kon. Akad. v. W. te A'dam, XXV. p. 1502, 1917.

$$t_k = 1172° K, \quad p_k = 179 \text{ Atm.} \quad \text{og} \quad d_k = 3{,}3^1$$

Nu har imidlertid for ganske nylig Frk. Julie Bender[2] paa Foranledning af Prof. J. Königsberger forsøgt at bestemme Kvægsølvets kritiske Temperatur experimentelt, idet hun foretog en Række Maalinger af Kvægsølvets og de mættede Kvægsølvdampes Tæthed ved forskellige Temperaturer. Disse Maalinger viser, at Kvægsølvets kritiske Temperatur er langt større, end man havde antaget, idet Julie Bender og Königsberger fandt, at t_k maa være større end 1430° C. Heraf følger, at den experimentelle Bestemmelse af t_k næppe kan foretages i Kvartsrør og derfor sikkert vil foraarsage store experimentelle Vanskeligheder. Da der derfor næppe er nogen Sandsynlighed for, at Kvægsølvets kritiske Konstanter foreløbig bliver bestemt experimentelt, har jeg ment, at det ikke er uden Interesse at prøve paa at skønne Kvægsølvets kritiske Konstanter, idet vi betragter alle Kvægsølvets bekendte Egenskaber, og ikke saaledes som Happel og Aries alene anvender Damptrykkurven.

§ 2. Af Frk. Benders Forsøg følger, at $t_k > 1430°$ C. Lad os derfor begynde med at antage, at

$$t_k = 1450 + 273° K,$$

og undersøge Overensstemmelsen ud fra denne Antagelse, idet vi dernæst prøver om denne Overensstemmelse forbedres eller forværres ved en endnu større Værdi for t_k. Vi skal først betragte Resultaterne for Kvægsølvets og Kvægsølvdampenes Tætheder. I Fig. 1 findes en grafisk Frem-

[1] Disse Værdier, som J. van Laar synes at anse for temmelig paalidelige, giver dog $K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = 9{,}5$; altsaa en Værdi, som er mere end to Gange for stor.

[2] Julie Bender: Ph. Z. p. 246, 1915: J. Königsberger: Ph. Z. p. 410 1918.

stilling af de bekendte Værdier ved lavere Temperatur samt Julie Benders Maalinger, som strækker sig til 1300—1400° C, medens hun i et Tilfælde naaede Temperaturen 1430° C. Desuden er i Fig. 1 den retlinede Diameter (Cailletet-Mathias) indtegnet.

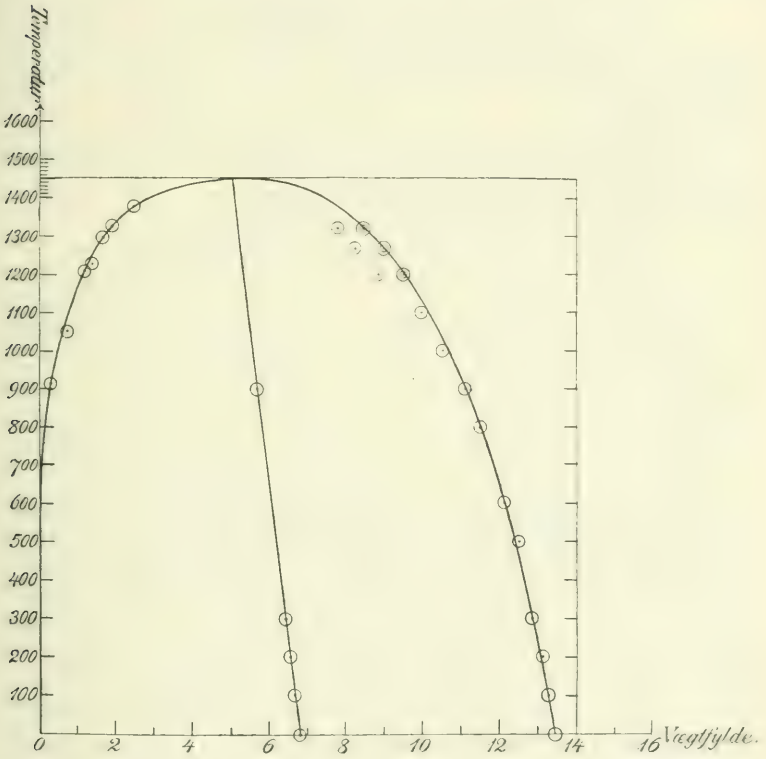


Fig. 1.

Som det ses af Fig. 1, stemmer Julie Benders Maalinger temmelig godt med Diametren; kun synes det, som om de tre laveste Værdier i den flydende Fase er ca. 8 % for smaa. Jeg har derfor ogsaa i Fig. 1 indtegnet de tilsvarende Værdier, som findes, naar vi antager, at Diametren

er retlinet. Disse er mærkede med ◎, medens de observerede Værdier er mærkede med ○.[1]

Ved Hjælp af Fig. 1 ses let, at den kritiske Tæthed

$$\rho_k = 5{,}0 \text{ for } t_k = 1450 + 273,$$

medens man faar:

$$\rho_k = 4{,}8 \text{ for } t_k = 1650 + 273,$$

saaledes at det heraf fremgaar, at ρ_k kun forandrer langsomt med t_k.

Endvidere faas heraf, idet r betegner den reducerede Tæthed og t_r den reducerede Temperatur:

$$d_r = \frac{1}{2}(r_{liq} + r_{vap}) = 1 + 0{,}427\,(1 - t_r).$$

Skrives den retlinede Diameters Ligning paa den sædvanlige Form[2]:

$$d_r = 1 - b_d\,(1 - t_r),$$

faas altsaa

$$b_d = -0{,}427.$$

Mathias[3] fandt $b_d = -0{,}93$, idet der dog kan finde betydelige Afvigelser Sted. Saaledes fandt Mathias for Brint $b_d = -0{,}23$. I Følge de nyeste Undersøgelser (sml. Fig. 2) findes dog for Brint $b_d = -0{,}415$. For Helium, Argon og Xenon findes henholdsvis $-0{,}25$, $-0{,}70$ og $-0{,}80$.

Vi skal nu gaa over til at betragte selve de reducerede Tæthedskurver[4]; disse findes i Fig. 2. Her er den reducerede

[1] Vi skal her se bort fra denne Afvigelse, som, hvis den ikke hidrører fra en systematisk Fejl, sandsynligvis maa forklares ved, at Kvægsølvmolekylerne associeres. Som man ser, er imidlertid Overensstemmelsen med den retlinede Diameter særdeles god til 1100°C.

[2] H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung p. 920.

[3] E. Mathias: Rapp. 1ier Congr. intern. du froid 1908, II p. 145.

[4] Sml. E. Mathias, H. Kamerlingh Onnes and C. A. Crommelin: Comm. Leiden No. 131.

Temperatur Abcisse, medens den reducerede Tæthed er Ordinat. I dette Diagram er nu ogsaa indtegnet de reducerede Tætheder for Kvægsølv med $t_k = 1723° K$ og $\rho_k = 5{,}0$. Vi ser heraf, at de reducerede Tæthedskurver for Kvægsølv ligger mellem de tilsvarende Kurver for Helium og Argon. Kurverne forløber regelmæssigt, naar vi ser bort fra de tre ovenfor omtalte Værdier for ρ_{liq}.

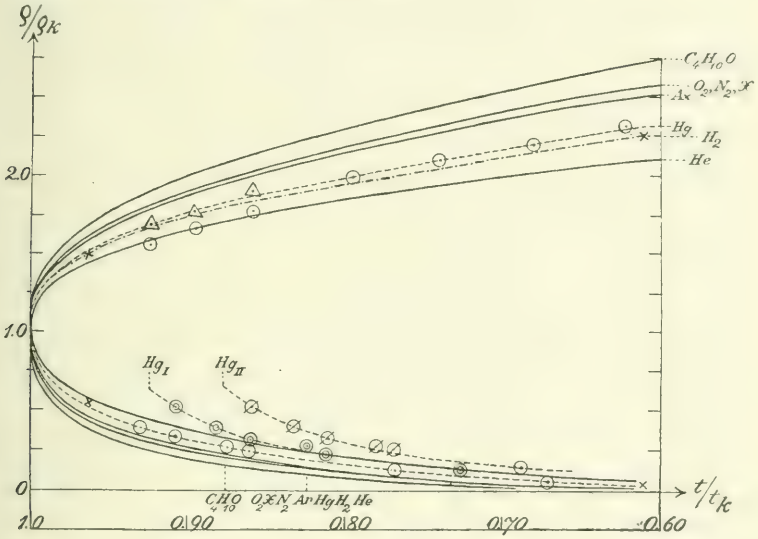


Fig. 2.

Vælger vi en endnu højere Temperatur for t_k, formindskes ρ_k kun i ringe Grad, Vi har derfor i den reducerede Tæthedskurve for den luftformige Fase et godt Kriterium for den kritiske Temperatur. Vælger vi saaledes $t_k = 1550 + 273° K$, bliver $\rho_k = 4{,}9$. Bruger vi disse Konstanter, faas i den luftformige Fase den Kurve, som er mærket Hg_I. Heraf ses umiddelbart Usandsynligheden af en saa høj kritisk Temperatur, da denne Kurve naturligvis ogsaa maa gaa gennem Punktet (1,0, 1,0) og i dette have en lodret Tangent. Vælger vi t_k endnu større f. Eks. $t_k = 1650 + 273$,

bliver $\rho_k = 4{,}8$, og vi faar da den endnu usandsynligere Kurve, Hg_{II}. Man ser heraf, at den kritiske Temperatur for Kvægsølv sandsynligvis ligger meget tæt ved $t_k = 1450 + 273°$C, og at ρ_k maa være lig med 5,0.

I Fig. 2 har jeg ogsaa indtegnet de reducerede Tæthedskurver for de andre enatomige Stoffer samt Kurverne for Kvælstof og Ilt. Disse falder sammen med Kurven for Xenon. Desuden har jeg indtegnet den reducerede Kurve for Brint, idet jeg har brugt de Værdier som H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin og P. G. Cath[1] har fundet for de kritiske Konstanter og Vægtfylderne. Som man ser, korresponderer Brint meget nær med Kvægsølv. Dette gælder, saaledes som vi senere skal se (sml. Fig. 3), ogsaa for de reducerede Damptrykskurver. At Brinten saaledes ved disse lave Temperaturer korresponderer med de enatomige Stoffer er ikke saa mærkværdigt, da Brinten som bekendt ogsaa ved disse Temperaturer stemmer overens med de enatomige Stoffer, hvad Molekularvarmen og Varmeledningen angaar[2].

§ 3. Den her fundne kritiske Temperatur, $t_k = 1723° K$, kan vi nu prøve ved Hjælp af Eötvos Theorem[3]:

$$\frac{d}{dt}\left(\alpha \cdot v_{liq}^{2/3}\right) = k_{E\ddot{o}},$$

hvor jeg har brugt de almindelig kendte Betegnelser.

Da $\alpha = 0$ for $t = t_k$ (eller for en Temperatur, som kun afviger meget lidt fra t_k[4]), faas heraf:

[1] H. Kamerlingh Onnes, C. A. Crommelin en P. G. Cath: K. A. van W. A'dam 1917, XXVI, p. 124.

[2] Sml. Sophus Weber, Doktordisputats, København 1916 p. 106.

[3] H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom: Die Zustandsgleichung p. 132.

[4] Formlen kan i Alm. skrives: $\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = kE\ddot{o}\,(t_k - t - \varepsilon)$, hvor ε er en Korrektionsstorrelse, som for de almindelige Stoffer ikke er større end 6 à 8°C.

$$\alpha \cdot v_{liq}^{2/3} = k_{E\ddot{o}} (t_k - t).$$

Heraf findes, da $\alpha = 470^{Dyn}/_{cm}$ ved $t = 18° C$ og $v = \frac{200,6}{13,55}$:

$$k_{E\ddot{o}} = 1,99 \left[{}^{Erg}/_{1° K}\right],$$

medens Ramsay & Shields for normale (ikke associerede Stoffer) fandt:

$$k_{E\ddot{o}} = 2,12 \left[{}^{Erg}/_{1° K}\right].$$

Vi ser heraf, at den med $t_k = 1723°$ C fundne Værdi for $k_{E\ddot{o}}$ stemmer ganske godt med den almindelig antagne Værdi. Hvis t_k var større f. Eks. $t_k = 1923°$ C, faas $k_{E\ddot{o}} = 1,78$. Denne Værdi er vel meget mindre, men kan ganske godt være mulig, naar man lægger Mærke til, at H. Kamerlingh Onnes og H. A. Kuypers[1] for Brint fandt $k_{E\ddot{o}} = 1,46$, og at $k_{E\ddot{o}}$ for Ilt er 1,92.

§ 4. Vi saa i § 2, at Kvægsølvet korresponderer temmelig godt med de andre enatomige Stoffer, hvad de reducerede Tætheder angaar, naar $t_k = 1723° K$ og $\rho_k = 5,0$. Endvidere viste det sig, at denne Værdi for den kritiske Temperatur ikke er i Strid med Eötvos Theorem. Vi skal nu gaa over til at undersøge, hvorledes det gaar med Damptrykskurven, men først skal vi prøve paa at skønne en Værdi for det kritiske Tryk, p_k.

Af van der Waal's Ligning følger som bekendt:

$$K_4 = \frac{R \cdot t_k}{p_k \cdot v_k} = \frac{8}{3},$$

medens man ved Hjælp af den reducerede Middeltilstandsligning finder $K_4 = 3,34$, som stemmer godt med Erfaringen for alle undersøgte Stoffer.

Heraf findes for $t_k = 1723° K$ og $\rho_k = 5,0$:

$$p_k = 1042 \text{ Atm.}$$

[1] H. Kamerlingh Onnes and H. A. Kuypers: Comm. Leiden No. 142d.

Denne Værdi kan vi kontrollere, hvis vi extrapolerer Damptryksformlen for Kvægsølv. Martin Knudsen[1] fandt, at Kvægsølvets Damptryk kan gengives med stor Nøjagtighed i Trykintervallet, $0{,}1^{\text{Dyn}}/_{\text{cm}^2}$ — 168 Atm., ved Hjælp af følgende Formel:

$$\log_{10} p_{mm} = 10{,}5724 - 0{.}847 \cdot \log_{10} t - \frac{3342{,}26}{t},$$

heraf findes for $t = t_k = 1723^\circ K$, $p_k = 1036$ Atm.

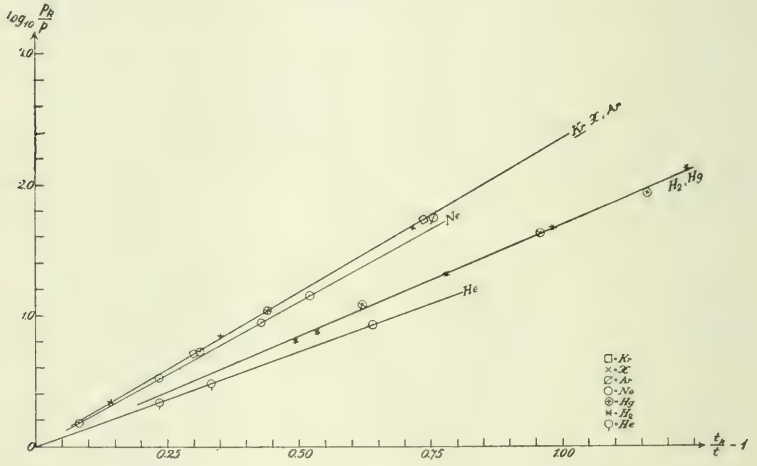


Fig. 3.

Vil man paa en simpel og anskuelig Maade sammenligne de reducerede Damptrykkurver, kan man vælge $\log_{10} \frac{p_k}{p}$ til Ordinat og $\frac{t_k}{t} - 1$ til Abscisse[2]. Vi faar da det Diagram, som ses i Fig. 3. Her er indtegnet de reducerede Damptrykkurver for *He*, H_2, *Ar*, *Ne*, *Kr*, *Xe* og *Hg*, idet jeg for dette har anvendt $t_k = 1723^\circ K$ og $p_k = 1036$ Atm.

Vi ser her igen, at Kvægsølvet og Brinten korresponderer med hinanden, saaledes som vi ogsaa fandt for de redu-

[1] Martin Knudsen: Ann. d. Ph. Bd. 29, 1909, p. 179.

[2] Sml. W. Nernst: Theoretische Chemie.

cerede Tætheder. Endvidere ses igen, at Brinten ved disse lave Temperaturer hører hjemme i den enatomige Gruppe, og at de enkelte Stoffer i denne Gruppe viser temmelig store Afvigelser indbyrdes.

§ 5. Der er naturligvis endnu flere fysiske Konstanter, som man kan sammenligne ved Hjælp af disse kritiske Konstanter; saaledes er Fordampningsvarmen for Kvægsølv undersøgt af KURBATOFF[1]. Han fandt $\lambda = 67{,}8$ ved $t = 358{,}3°$ C. Heraf findes:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21{,}5.$$

For den Trouton'ske Konstant, $\frac{\lambda \cdot M}{T}$, har CEDERBERG[2] afledt en interessant Formel:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = \frac{4{,}57 \log p_k}{1 - \frac{t}{t_k}} \left(1 - \frac{1}{p_k}\right).$$

Denne Formel, som stemmer godt med det foreliggende Forsøgsmateriale for de enatomige Stoffer, giver med de her antagne Konstanter:

$$\frac{\lambda \cdot M}{T} = 21{,}7,$$

saaledes at Overensstemmelsen ogsaa her er tilfredsstillende. Af andre Konstanter, som det kunde have Interesse at sammenligne, er særlig den indre Gnidning, som er bestemt af S. KOCH[3]. Her er Overensstemmelsen mindre god, men dette skyldes sandsynligvis KOCH's Bestemmelse. Det viser sig nemlig, at man ved Hjælp af KOCH's Værdier for den indre Gnidning finder Kvægsølvmolekylets Diameter større

[1] W. KURBATOFF: Zeitschr. phys. Chemie 43, p. 104, 1903.
[2] I. W. CEDERBERG: Doktordisputats, Upsala, 1916.
[3] S KOCH: Wied. Ann. 19. p. 857, 1883.

end den højere Grænse, som kan bestemmes for denne Størrelse ved Hjælp af det faste Kvægsølvs Vægtfylde.

Til Slut skal jeg kun henlede Opmærksomheden paa, at det heraf synes at fremgaa, at Brinten og Kvægsølvet i termisk Henseende korresponderer med hinanden, hvad ikke er uden Interesse, da det her drejer sig om to Stoffer, hvis kritiske Temperaturer er umaadelig forskellige.

Leiden 1919.

Færdig fra Trykkeriet d. 18. Juni 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 5.

NOTE ÜBER DIE PAAREN ZWEIGE EINER EBENEN ELEMENTARKURVE VIERTER ORDNUNG

VON

C. JUEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

Es ist bekannt, wie bei zwei reellen algebraischen Kurven zweiter Ordnung die Zahl der gemeinsamen Punkte und der gemeinsamen Tangenten miteinander in Verbindung stehen. Eine Verbindung ganz ähnlicher Art hat man nicht nur — wie ich früher nachgewiesen habe — wenn man den algebraischen Charakter dieser Kurven aufgibt, sondern auch, wenn man die Kurven zweiter Ordnung durch solche Kurven paarer Ordnung ersetzt, die zusammen eine zerlegte Kurve vierter Ordnung bilden.

Mit dem Nachweis der hierher gehörigen einfachen Sätze — die ich in einer anderen Arbeit gebrauchen werde — beschäftigt sich diese Note.

Ist eine Kurve vierter Ordnung in zwei Kurven paarer Ordnung zerlegt, müssen die letzteren zweiter oder vierter Ordnung sein — es ist im folgenden für die Beweise gleichgültig, wie die Zerlegung dieser Art ausfällt.

1. Aus jedem Punkt des einen Zweiges gehen entweder zwei oder auch keine Tangenten an den anderen Zweig.

Es sei P ein Punkt des einen Zweiges α. Eine Gerade m, die P mit einem Punkt M des anderen Zweiges β verbindet, schneidet noch α in einem Punkt, und also auch β in einem und nur einem neuen Punkt M_1. Die Verbindung $M—M_1$ ist gegenseitig eindeutig, und berührt eine Gerade m den Zweig β in einem Punkt R, laufen in der Nähe von R entsprechende Punkte in entgegengesetztem Sinne.

Fallen also M und M_1 einmal zusammen, werden sie noch einmal zusammenfallen.

2. Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, welche keinen Punkt miteinander gemein haben, haben entweder vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein.[1]

Berührt eine Gerade den einen Zweig α in A, den anderen Zweig β in B, werden aus A zwei Tangenten an β gehen. Aber dann müssen aus jedem Punkt von α zwei Tangenten an β gehen, weil α und β keinen Punkt miteinander gemein haben und ferner keine Wendetangente von β Punkte mit α gemein haben kann. ($\alpha+\beta$ ist vierter Ordnung). In diesem Schluss kann man α und β umtauschen.

Schneidet nun in dem angenommenen Fall eine Tangente von α den Zweig β in M und M_1, dann ist die Abhängigkeit (MM_1) überall (2—2)-deutig. Weil ferner in der Nähe des obengenannten Punktes B ein Punkt M und der zugehörige Punkt M_1 in entgegengesetztem Sinne laufen, werden M und M_1 nach dem allgemeinen Korrespondenzsatz viermal zusammentreffen.

3. Haben zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung zwei und nur zwei Punkte mit getrennten Tangenten miteinander gemein, dann haben sie auch zwei und nur zwei Tangenten miteinander gemein.

Es mögen α und β die zwei Punkte A und B miteinander gemein haben, und es werde α durch diese Punkte in die zwei Bögen α' und α'', β in die Bögen β' und β'' zerlegt. Die Bezeichnungen mögen so gewählt werden, dass eine durch A gehende und AB benachbarte Gerade einen Punkt mit α' und einen mit β' gemein hat. Wir verbinden

[1] Dieser Satz auch: Mathematische Annalen Bd. 76, S. 348.

nun α' mit β' und α'' mit β'', und heben die Verbindung von α' mit α'' und von β' mit β'' auf. Wir haben so zwei mit Winkelpunkten versehene Kurven $\alpha'+\beta'$ und $\alpha''+\beta''$. Aus der Voraussetzung folgt, dass AB in B eine uneigentliche Tangente dieser zwei Kurven ist. Es ist ferner leicht zu sehen, dass AB auch in A eine uneigentliche Tangente derselben sein wird. Die zwei Kurven müssen nämlich beide paar sein, sonst würden sie einander (ausserhalb A und B) schneiden. Weil nun AB in B eine uneigentliche Tangente ist, soll B zweimal als Schnittpunkt von AB mit $\alpha'+\beta'$ gerechnet werden, und verbindet man B mit einem A benachbarten Punkt von α', muss sie mit $\alpha'+\beta'$ noch einen Punkt gemein haben, der dann notwendigerweise auf β' liegen und A benachbart sein muss.

Wir runden nun die Winkelpunkte auf $\alpha'+\beta'$ und $\alpha''+\beta''$ so ab, dass die dadurch entstandenen Kurven γ' und γ'' keinen Punkt miteinander gemeinsam haben. Sie haben dann dem vorigen Satz zufolge entweder keine oder auch vier Tangenten miteinander gemein. In diesem Fall haben sie aber sicher zwei Tangenten miteinander gemein, welche der Geraden AB benachbart sind. Diese fallen weg, wenn die Abrundung aufgehoben und die Verbindungen in A und B wiederhergestellt werden, so dass zwei und nur zwei zurückbleiben.

4. Haben zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung keine Tangenten miteinander gemein, dann haben sie vier oder auch keine Punkte miteinander gemein.

Es möge A ein Schnittpunkt von α und β sein. Eine Tangente an β, die in einem A benachbarten Punkt berührt, schneidet α in zwei Punkten; jede in M berührende Tangente an β muss dann auch zwei Punkte M_1 und M_2 mit

α gemein haben, weil α und β keine Tangenten miteinander gemein haben und die Kurven als spitzenlos vorausgesetzt sind. (Jede durch eine Spitze von α gehende und β berührende Gerade wäre als eine gemeinsame Tangente von α und β zu betrachten). Aus einem Punkt M_1 von α geht aber infolge (1) noch eine Tangente an β, und diese möge in M' berühren. Die Beziehung (MM') ist (2—2)-deutig, und in der Nähe von A laufen ein Paar entsprechender Punkte in entgegengesetztem Sinn. Es fallen also M und M' viermal zusammen, d. h. α und β schneiden einander in vier Punkten.

5. Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, die $2s$ Punkte miteinander gemein haben, werden, wenn $2s > 4$, ebenso viele Tangenten miteinander gemein haben.

Die zwei Kurven α und β haben infolge (4) Tangenten miteinander gemein. Es gibt deshalb Gerade, welche keine Punkte mit α und mit β gemein haben. Die zwei Kurven können deshalb, wenn sie auch nicht ursprünglich im Endlichen liegen, doch immer so projiciert werden, und wir nehmen an, dass dieses, wenn nötig, geschehen ist.

Es seien nun M_1, M_2, ..., M_{2s-1}, M_{2s} die Schnittpunkte der Kurven, und sie mögen auf α in der genannten Ordnung aufeinander folgen. Die aufeinander folgenden Bögen M_1M_2, M_2M_3, ..., $M_{2s-1}M_{2s}$, $M_{2s}M_1$ von α nennen wir α_1, ..., α_{2s}. Eine Gerade, welche zwei aufeinander folgende Schnittpunkte verbindet z. B. M_1M_2, zerlegt die Ebene in zwei Halbebenen, und ein aber auch nur ein Bogen M_1M_2 von β kann derselben Halbebene wie α_1 angehören. Wir nennen alle die in der genannten Weise auf β bestimmten Bögen M_1M_2, ... $M_{2s-1}M_{2s}$, $M_{2s}M_1$: β_1, β_2, ... β_{2s}. Auf einem dieser Bögen, z. B. auf β_1, kann ausser den Endpunkten M_1 und M_2 kein weiterer Schnittpunkt M liegen, indem α_1 und β_1 die einzigen Kur-

venbögen von α und β sind, die in derselben Halbebene liegen wie α_1 und β_1. Wir verbinden nun α_1 mit β_1, α_2 mit $\beta_2 \ldots \alpha_{2s}$ mit β_{2s}, während wir die Verbindungen α_1 mit $\alpha_2, \ldots,$ β_1 mit $\beta_2 \ldots$ aufheben, so dass $2s$ Kurven γ_1, $\gamma_2, \ldots, \gamma_{2s}$ entstehen, welche in den Punkten $M_1, \ldots, M_{2s}$ Winkelpunkte haben. Dass diese Kurven alle paar sind folgt schon daraus, dass sie ganz im Endlichen liegen.

Eine Gerade, welche zwei Schnittpunkte verbindet, gleichviel ob diese aufeinander folgen oder nicht, ist eine uneigentliche Tangente der zwei verschiedenen Kurven γ, welche diese Schnittpunkte als Winkelpunkte haben; die Gerade M_1M_r wird z. B. eine uneigentliche Tangente von γ_1 in M_1, und von γ_r (oder γ_{r-1}) in M_r sein. Die Gerade M_1M_r hat nämlich nur die Punkte M_1 und M_r mit $\alpha+\beta$ gemein, und nehmen wir erstens an, dass γ_1 und γ_r in derselben durch M_1M_r begrenzten Halbebene liegen. Eine der genannten Geraden benachbarte und in der genannten Halbebene liegende Halbgerade wird nun sowohl M_1 benachbarte Punkte mit α_1 und β_1 und M_r benachbarte Punkte mit α_r und β_r gemein haben, was eben die Bedingung dafür ist, dass M_1M_r in M_1 wie in M_r eine uneigentliche Tangente ist. Liegen γ_1 und γ_r nicht in derselben durch M_1M_r begrenzten Halbebene, dann liegen γ_1 und γ_{r-1} in derselben, und wenn M_1M_r eine uneigentliche Tangente in M_r an γ_{r-1} ist, wird sie es auch an γ_r sein.

Runden wir nun auf sämtlichen Kurven γ die Winkelpunkte M so ab, dass die entstandenen Kurven $\gamma_1', \gamma_2' \ldots$ γ_{2s}' einander nicht schneiden, und betrachten wir zwei Kurven, welche nicht aufeinander folgen, z. B. γ_1' und γ_r'. Diese haben entweder vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein — hier aber vier, welche den Geraden M_1M_r, M_1M_{r+1}, M_2M_r, M_2M_{r+1} benachbart sind. Heben wir

die Rundung wieder auf, verschwinden diese Tangenten und γ_1 und γ_r haben keine eigentlichen Tangenten miteinander gemein. Nehmen wir aber zwei aufeinander folgende Kurven, z. B. γ_1' und γ_2', dann haben sie als gemeinsame Tangenten drei Gerade, welche M_1M_2, M_1M_3 und M_2M_3 benachbart sind, und haben demnach noch eine eigentliche Tangente miteinander gemein. Diese kann nicht zwei Bögen desselben Zweiges, z. B. α_1 und α_2, berühren. Angenommen, eine Gerade berührte α_1 in R_1 und α_2 in R_2, dann würde ein endliches Geradenstück $\overline{R_1R_2}$ in Verbindung mit einem Bogen α' von α einen endlichen Raum begrenzen, so dass auf α' nur ein Schnittpunkt M liegen würde. Das ist aber unmöglich, denn die Kurve β müsste dann mit der ganzen Begrenzung $\alpha'+\overline{R_1R_2}$ des genannten Raumes wenigstens zwei Schnittpunkte gemein haben, und β kann R_1R_2 nicht schneiden.

Ein Bogen α_r und ein anstossender Bogen β_{r+1}, und ebenso ein Bogen β_s und ein anstossender Bogen α_{s+1} haben also immer eine Tangente gemein. Weil andere gemeinsame Tangenten an α und β dem obigen zufolge ausgeschlossen sind hat, man also $2s$ gemeinsame Tangenten von α und β.

Forelagt paa Mødet den 27. Febr. 1920.
Færdig fra Trykkeriet den 27. Nov. 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 6.

DIE ELEMENTARFLÄCHE DRITTER ORDNUNG MIT VIER KONISCHEN DOPPELPUNKTEN

VON

C. JUEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

Eine Elementarfläche ist von unendlich vielen Variablen abhängig; es hat deshalb seine Schwierigkeiten, Sätze über spezielle Flächen aus Sätzen über allgemeine Flächen derselben Ordnung abzuleiten; man ist wenigstens bis auf weiteres genötigt, independente Beweise zu führen. Im folgenden werde ich die Fläche dritter Ordnung mit vier konischen Doppelpunkten behandeln, wobei sich ergibt, dass sich die independent geführten Beweise viel einfacher stellen als im allgemeinen Fall.

Wir setzen voraus, dass die Fläche eine Elementarfläche ist, dass sie also von jeder Ebene in einer Kurve dritter Ordnung ohne Winkelpunkte geschnitten wird, wobei selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist, dass sie zerfällt. Wir setzen ferner voraus, dass die Fläche keine Regelfläche ist; dann kann sie auch keine Doppelgerade enthalten, denn jede durch diese gehende Ebene würde die Fläche in noch einer Geraden schneiden.

Ein Doppelpunkt O einer Fläche soll ein solcher Punkt sein, in dem jede durch A gehende Gerade die Fläche in zwei zusammenfallenden Punkten schneidet. Ist die Fläche dritter Ordnung, wird eine durch O gehende Gerade entweder die Fläche in O berühren, oder sie in einem ausserhalb O liegenden Punkt schneiden, oder auch auf der Fläche liegen.

Man bemerke nun erstens, dass eine Fläche F^{III} höchstens vier getrennte konische Doppelpunkte haben kann.

Es seien O_1, O_2, O_3, O_4 vier Doppelpunkte der Fläche. Jede Verbindungsgerade zweier dieser Punkte liegt auf der Fläche. Die Ebene $\alpha_4 = (O_1O_2O_3)$ schneidet also in den drei Geraden O_1O_2, O_1O_3, O_2O_3 und kann keinen Punkt ausserhalb dieser Geraden mit der Fläche gemein haben; insbesondere kann kein neuer Doppelpunkt in einer Seitenfläche des Tetraeders $(O_1O_2O_3) - \alpha_4$ liegen. Wäre nun O_5 ein neuer Doppelpunkt, dann würde die Ebene α_4 ausser den drei genannten Geraden noch den Schnittpunkt mit der Geraden O_4O_5 mit der Fläche gemein haben, was ausgeschlossen ist.

Das Tetraeder $O_1O_2O_3O_4$ ist ein Haupttetraeder mit den Seitenflächen α_1, α_2, α_3, α_4, wo $\alpha_1 = (O_2O_3O_4)$ usw. In jedem anderen Punkt als O_1, O_2, O_3, O_4 liegen die Tangenten in einer Ebene. (Voraussetzung).

Jede durch einen Doppelpunkt O_r gehende Ebene schneidet in einer Elementarkurve dritter Ordnung, die in O_r einen eigentlichen oder uneigentlichen Doppelpunkt hat. Die durch O_r gehenden Ebenen, die in O_r einen eigentlichen Doppelpunkt haben, werden in der stetigen Fläche eine stetige Reihe bilden, und deshalb füllen die in O_r berührenden Geraden eine Kegelfläche zweiter Ordnung $(\varkappa_r)$.

Eine beliebige durch O_1O_2 gehende Ebene μ schneidet die Fläche noch in einer Kurve zweiter Ordnung λ^2, die durch O_1, O_2 und $(\mu \cdot O_3O_4)$ geht.[1] Die Tangenten an λ^2 in O_1 und O_2 sind die im allgemeinen von O_1O_2 verschiedenen Schnittgeraden von μ mit den Kegelflächen $(\varkappa_1)$ und $(\varkappa_2)$. Nehmen wir nun eine durch O_1O_2 gehende Ebene μ, die (λ_1) der Geraden O_1O_2 entlang berührt. Die Kurve λ^2 wird dann durch O_1 und O_2 gehen und noch in O_1 die Gerade O_1O_2 berühren, d. h. λ^2 wird sich in O_1O_2 und noch eine

[1] Auch das eventuell zerfallene Gebilde nenne ich hier eine Kurve.

Gerade zerlegen. Aber dann muss die hervorgehobene Ebene μ auch $(\varkappa_2)$ berühren d. h.:

Je zwei der in den Doppelpunkten berührenden Kegelflächen, berühren längs der Verbindungsgeraden der Scheitel eine und dieselbe Ebene μ.

Es soll nun eine unserer Aufgaben sein, die neuen d. h. die von den Kanten des Haupttetraeders verschiedenen Geraden der Fläche zu bestimmen. Dass neue Gerade vorhanden sind, wissen wir, denn in jeder der im vorigen Satz genannten Ebenen μ liegt eine neue Gerade. Die 6 Ebenen μ brauchen aber nicht 6 neue Gerade zu geben; aber es ist ersichtlich, dass die Fläche mehr als eine neue Gerade haben muss, denn eine gemeinsame Gerade aller Ebenen μ würde alle 6 Tetraederkanten schneiden, was unmöglich ist.

Weil keine neue Gerade eine Seitenfläche des Haupttetraeders ausserhalb der Seitenkanten schneiden darf, muss jede neue Gerade zwei Gegenkanten des Tetraeders schneiden.

Es werde O_1O_2 von einer neuen Geraden f geschnitten. Die Ebene $(O_1O_2 \cdot f)$ muss dann eine der im vorigen Satz genannten Ebenen μ sein. Jede andere durch O_1O_2 gehende Ebene schneidet nämlich ausser in O_1O_2 noch in einer durch O_1 und O_2 gehende Kurve λ zweiter Ordnung, die in O_1 und in O_2 Gerade a_1 und a_2 berühren, welche von O_1O_2 verschieden sind. Weil aber einer obigen Bemerkung zufolge λ nicht in a_1 und a_2 ausarten kann, wird λ nur dann eine neue Gerade enthalten können, wenn sie in einer der oben genannten Ebenen μ liegt.

Jede Kante des Haupttetraeders wird also von einer und nur einer neuen Geraden geschnitten, und weil Gegenkanten gleichzeitig geschnitten werden, hat die Fläche also drei

neue Gerade. Sind f und g zwei dieser Geraden, die einander nicht schneidel, kann man durch einen beliebigen Doppelpunkt eine (nicht mit einer Tetraederkante zusammenfallende) Gerade bestimmen, welche f und g in getrennten Punkten schneidet; weil dies ausgeschlossen ist, müssen die drei Geraden in einer Ebene liegen. Man hat also:

Eine Fläche dritter Ordnung mit vier Doppelpunkten hat ausser den Verbindungslinien dieser Punkte drei andere Gerade. Diese liegen in einer Ebene und sind die Diagonalen in dem Vierseite, in welchem ihre Ebene von den Seitenebenen des Haupttetraeders geschnitten wird.

Wir wollen nun den geometrischen Umriss (höchstens vierter Ordnung) unserer Fläche F^{III} auf einer Ebene π aus einem Punkt der Fläche zu bestimmen suchen. Es braucht dieser Umriss U nicht aus jedem Punkt P der Fläche vorhanden zu sein, sicher aber doch, wenn P ein (nicht auf einer Geraden der Fläche liegender) hyperbolischer Punkt ist. Legt man nämlich durch eine Haupttangente in P eine beliebige Schnittebene, wird P ein Inflexionspunkt der Schnittkurve sein, und aus P gehen dann Tangenten an dieselbe. Hyperbolische Punkte sind vorhanden, weil sich Inflexionspunkte auf jeder nicht durch eine Gerade der Fläche gehenden ebenen Schnittkurve vorfinden. Wir nehmen im Folgenden bis auf weiter es noch an, dass P nicht auf einer Geraden der Fläche liegt. Wir bemerken zuerst, dass U keine Spitzen haben kann, denn eine Haupttangente kann nur den Berührungspunkt mit der Fläche gemein haben. Ebensowenig kann der Umriss ausserhalb der Bilder $O_1' \ldots O_1'$ der Doppelpunkte der Fläche andere Doppelpunkte haben. Dagegen können selbstverständlich

$O_1' \ldots O_4'$ eigentliche Doppelpunkte sein. Es wird O_r' ein eigentlicher Doppelpunkt sein, wenn P ausserhalb der in O_r berührenden Kegelfläche $(\varkappa_r)$ liegt. Liegt P innerhalb derselben, gehört O_r' gar nicht dem Umriss an, soll aber als ein uneigentlicher Doppelpunkt bezeichnet werden, indem eine durch O_r' gehende und in π liegende Gerade höchstens zwei Punkte mit U gemein haben kann; aus einem Punkt P einer ebenen Kurve dritter Ordnung mit einem eigentlichen oder uneigentlichen Doppelpunt, gehen nämlich höchstens zwei ausserhalb P berührende Tangenten.

Wir bemerken noch, dass die Verbindungsgerade zweier Punkte O' z. B. $O_r'\ O_s'$ ausser möglicherweise diesen Punkten keinen anderen Punkt mit U gemein haben kann. Die Ebene PO_rO_s schneidet nämlich ausser in O_rO_s nur noch in einer durch P gehenden Kurve zweiter Ordnung.

Endlich bemerken wir, dass aus O_r' keine ausserhalb O_r' berührende Tangente an U geben kann, denn sonst würde auch aus O_r eine ausserhalb O_r berührende Tangente an F^{III} gehen, was ausgeschlossen ist.

Man kann nun beweisen:

Der Umriss der Fläche aus einem Punkt der Fläche hat immer die Bilder der vier Doppelpunkte als eigentliche Doppelpunkte.

Nehmen wir an, O_r' sei ein eigentlicher Doppelpunkt. Wir können dann beweisen:

1) Eine Tangente an U in O'_r kann nicht durch einen anderen Punkt O' gehen,

2) Eine Tangente an U in O'_r kann dort nicht eine Wendetangente sein.

Die Tangenten in O'_r sind nämlich die Spuren der zwei durch P gehenden Ebenen ν, welche $(\varkappa_r)$ berühren. Diese können nur dann durch einen anderen Punkt O' gehen,

wenn sie mit einer der früher genannten Ebenen μ zusammenfallen; aber dann müsste P gegen die Voraussetzung in einer Geraden der Fläche liegen.

Eine der oben genannten Ebenen ν kann nicht π in einer Wendetangente t schneiden, denn ν schneidet F^{III} in einer Kurve δ dritter Ordnung mit Spitze in O_r, und aus P geht an δ eine Tangente, d. h. t würde ausserhalb O_r' noch einen Punkt mit U gemein haben, was aber nicht möglich ist, weil, wenn t eine Wendetangente in O_r' wäre, da schon vier Schnittpunkte mit U vereinigt sind.

Nehmen wir nun an, keine von den Punkten O_r' und O_s' seien eigentliche Doppelpunkte. Weil aus O_r' keine Tangenten an U gehen, werden alle durch O_r' gehenden und in π liegenden Geraden gleich viele Punkte mit U gemein haben. Die Gerade O_rO_s hat aber keine Punkte mit U gemein, d. h. die Kurve U könnte in diesem Fall garnicht vorhanden sein.

Ganz derselbe Schluss gilt noch, wenn O_r' aber nicht O'_s ein eigentlicher Doppelpunkt ist. Drehen wir nämlich in π eine Gerade l um O'_r von einer in O'_r berührenden Geraden t ausgehend. Weil t keine Wendetangente ist und aus O_r keine Tangenten an U gehen, wird jede Gerade l in gleichvielen Punkten schneiden, — aber $O_r'O_s'$ hat ausserhalb O_r' keinen Punkt mit U gemein, wobei zu bemerken ist, dass kein neuer Schnittpunkt von U mit l in O_r' fallen kann, wenn l mit $O'_rO'_s$ zusammenfällt, weil die letztgenannte Gerade keine Tangente in O'_r ist.

Aus alledem folgt, dass sämtliche Punkte O_1', O_2', O_3', O_4' eigentliche Doppelpunkte des Umrisses sein müssen.

Jetzt kann man den Hauptsatz beweisen:

Jeder (existierende) Umriss der Fläche aus einem Punkt der Fläche, der nicht in einer Geraden

der Fläche liegt, ist aus zwei Ovalen zusammengesetzt.

Erstens sieht man, dass U nicht aus einem einzelnen geschlossenen Zweig bestehen kann. Es folgt dies aus einem Satz, den ich früher bewiesen habe,[1] nämlich dass ein Zweig vierter Ordnung mit Doppelpunkten, aus denen keine Tangenten des Zweiges ausgehen (die nicht in den betreffenden Doppelpunkten berühren) und deren Doppelpunktstangenten nicht Wendetangenten sind, notwendigerweise eine unpaare Zahl von Doppelpunkten haben muss — während hier vier nachgewiesen worden sind.

Der Umriss U ist also aus mehreren Zweigen zusammengesetzt. Diese müssen alle paar sein. Nehmen wir nämlich an, Zweige α, β, ... von U seien unpaarer also dritter Ordnung. Diese können sich nur in den Punkten O' schneiden. Weil aber aus keinem Punkt O' Tangenten gehen, die nicht in demselben Punkt berühren, müsste jede der Kurven α, β ... in einem der Punkte O' einen Doppelpunkt haben, was unmöglich ist, weil die Verbindungsgerade zweier Punkte O' dann mehr als vier Punkte mit U gemein haben würde.

Es sei nun α ein paarer Zweig von U, und nehmen wir an, diese hat in O_1' einen Doppelpunkt. Weil aus O_1' keine ausserhalb O_1' berührende Tangente geht (eine in O_1' berührende Wendetangente mit eingeschlossen), hat jede in π liegende durch O_1' gehende und nicht in diesem Punkt berührende Gerade ausser O_1' zwei Punkte mit α gemein. Es würde also U in diesem Falle keinen anderen Zweig als α enthalten können, was dem Obigen widerspricht. Die paaren Zweige sind also doppelpunktfrei.

[1] Siehe »Einleitung in die Theorie der ebenen Elementarkurven dritter und vierter Ordnung«; Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. XI. 2. 1914. pg. 149.

Durch einen Doppelpunkt z. B. O' gehen also zwei Zweige, und jede durch O' gehende in π liegende und dort nicht berührende Gerade schneidet ausser zweimal in O_1' jeden dieser Zweige noch einmal. Es kann deshalb U keinen dritten Zweig enthalten, und derselbe muss aus zwei Zweigen zusammengesetzt sein, die einander in $O_1'O_2'O_3'O_1'$ schneiden.

Der Umriss U unserer Fläche hat als Doppeltangente sicher die Spur S der in P berührenden Ebene, weil P ein nicht auf einer Geraden der Fläche liegender hyperbolischer Punkt ist. Als weitere Doppeltangenten können noch die Bilder der drei neuen Geraden der Fläche auftreten, aber andere sind jedenfalls nicht möglich.

Zwei paare Zweige einer Kurve vierter Ordnung, die einander in vier Punkten schneiden, haben nun vier oder auch keine Tangenten miteinander gemein.[1] Wenn also S keine α und β gemeinsame Tangente wäre, sondern z. B. α zweimal berührte, dann würden α und β keine Tangenten miteinander gemein haben können. Das ist aber unmöglich. Haben nämlich α und β keine Tangenten miteinander gemein, dann muss, weil sie auch ohne Spitzen sind, jede Tangente an α den anderen Zweig β in gleichvielen Punkten schneiden, und hier in zwei, wie man es sieht, wenn man die Tangente an α in einem Schnittpunkt mit β betrachtet. Es kann deshalb α und ebenso β keine Doppeltangente haben, weil eine solche mehr als vier Punkte mit $\alpha + \beta$ gemein haben würde.

Es hat also U keine andere Doppeltangenten als die vier α und β gemeinsamen Tangenten. Jeder der Zweige α und β ist deshalb entweder vierter oder auch zweiter Ordnung ohne Spitzen, ohne Doppelpunkte und ohne Doppeltangenten. Eine solche Kurve muss aber zweiter Ordnung sein.

[1] Siehe die vorherstende Note Seite 9.

Wir wollen noch den Fall in Betracht ziehen, dass P auf einer der neuen Geraden der Fläche liegt. Der früheren Bestimmung einer solchen Geraden f zufolge schneidet dieselbe zwei Gegenkanten des Haupttetraeders, und die Ebenen, welche f mit diesen Kanten verbinden, sind zwei der früheren Ebenen μ, welche die Fläche den zwei genannten Kanten entlang berühren.

Der Umriss besteht also in diesem Falle aus zwei Geraden und eventuel noch einer Kurve zweiter Ordnung.

Wir wollen noch beweisen, dass ein Umriss nicht vorhanden ist, wenn das Projektionscentrum P in einem elliptischen Punkt der Fläche gewählt wird.

Dass P ein hyperbolischer Punkt ist, wurde nämlich nur im letzten Teil des Beweises benutzt. Es gilt ganz allgemein, dass wenn der Umriss aus einem Punkt der Fläche vorhanden ist, dann muss derselbe aus zwei sich in den Punkten $O_1' \ldots O_4'$ schneidenden Zweigen zusammengesetzt sein. Wenn aber P ein elliptischer Punkt ist, dann ist die Spur S der in P berührenden Ebene keine Doppeltangente von U. Die Zweige α und β können dann keine Tangenten miteinander gemein haben. Hieraus folgt, wie schon oben bemerkt, dass jede Tangente von α zwei Punkte mit β, und jede Tangente von β zwei Punkte mit α gemein haben muss. Aber daraus folgt, dass α und β keine Doppeltangenten haben können, und ausserdem noch, dass jede Gerade l in der Ebene von U wenigstens zwei Punkte mit $U = \alpha + \beta$ gemein hat; eine Änderung in der Zahl der Schnittpunkte von l mit U kann nämlich nur beim

Überschreiten einer Tangente von U stattfinden, indem α und β ohne Spitzen sind.

Legen wir nun durch P und eine neue Gerade f der Fläche eine Ebene. Diese schneidet F^{III} ausser in f noch in einer Kurve zweiter Ordnung; wenn diese zwei Punkte mit f gemein hat, dann ist das Bild f' von f eine Doppeltangente des Umrisses; sonst hat f' keinen Punkt mit dem Umriss gemein. Hier ist aber dem Obigen zufolge f' keine Doppeltangente, und f' hat also keinen Punkt mit U gemein. Dies gibt aber einen Widerspruch, so dass ein Umriss aus einem elliptischen Punkt garnicht existieren kann.

Es ist jetzt möglich, aus der Definition der Fläche allein sich ein typisches Bild der Fläche vorzustellen. Man kann nämlich durch eine kollineare Transformation immer die Ebene, welche die neuen Geraden der Fläche enthält, ins Unendliche projicieren. Dann schneidet, wie leicht zu sehen, jede Kegelfläche ($\varkappa$) diejenige Seitenfläche des Haupttetraeders, welche nicht durch den Scheitel des Kegels geht, in einer Ellipse. Aus Punkten der Fläche, welche innerhalb des Tetraeders liegen, können deshalb keine berührenden Ebenen an die Kegelflächen ($\varkappa$) gehen, und diese Punkte müssen deshalb alle elliptisch sein. Dagegen werden alle Punkte der Fläche ausserhalb des Tetraeders hyperbolisch sein, und die Fläche erstreckt sich ins Unendliche.

Die Fläche hat keine anderen parabolischen Punkte als die Doppelpunkte. Weil nämlich kein Umriss aus einem Punkt der Fläche Wendepunkte hat, wird überhaupt kein Umriss Wendepunkte haben können.

Forelagt paa Modet den 27. Febr. 1920.
Færdig fra Trykkeriet den 27. Nov. 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 7.

BENZOE- OG TOLUYLSYRERNES ABSOLUTE AFFINITET OVERFOR EEN OG SAMME BASE

AF

H. N. K. RØRDAM

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

Bestemmelsen af den absolute Affinitet ved Reaktioner mellem organiske Forbindelser støder i de fleste Tilfælde paa store experimentelle Vanskeligheder, og har saavidt mig bekendt kun fundet Sted i et enkelt Tilfælde, nemlig Bronsteds[1] Bestemmelse af den krystallinske Omdannelse: *d*-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat. Imidlertid vil saadanne Bestemmelser, hvor de direkte eller indirekte lader sig udføre, være egnede til at give et Indblik i de organiske Forbindelsers energetiske Bygning, hvor man ellers har maattet lade sig nøje med at søge dette opnaaet ved at undersøge Reaktionshastigheder.

Saaledes ikke mindst ved Substitutioner i Benzolmolekulet, en af de vigtigste Kilder til Løsningen af Problemet om Benzolkærnens Bygning. De mange mer eller mindre sikre Substitutionsregler er alle baserede paa den »Lethed« (Hastighed) hvormed Substituenter indføres eller udtages i de forskellige Stillinger i Molekulet, og kan derfor kun give usikre Oplysninger om den Kraft, hvormed de enkelte Atomer er bundne til hinanden, idet Spørgsmaalet om ukendte katalytiske Virkninger, der sikkert spiller en fremragende Rolle netop ved Benzolkærnens Reaktioner, ganske kan forrykke Billedet.

Ved Bestemmelsen af den absolute Affinitet eller Æn-

[1] Affinitetsstudier X. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Række. Afd. XII, 6 (1915).

dringen i fri Energi har man derimod et paalideligt Maal for den Kraft, hvormed de enkelte Atomer fastholdtes under de forskellige Forhold og i de forskellige Stillinger, og altsaa et Middel til at faa et klarere Indblik i Molekylets Bygning.

Imidlertid er Udsigterne til direkte experimentelle Bestemmelser paa dette Omraade som før nævnt ret ringe, medens man derimod, naar der foreligger tilstrækkeligt Materiale af thermiske Maalinger, der i de fleste Tilfælde ikke vil støde paa større Vanskeligheder, vil finde maaske det allerfrugtbareste Felt for Anvendelsen af det Nernst'ske Theorem, Thermodynamikens 3. Hovedsætning, netop ved Beregningen af Ændringen af fri Energi ved organiske Processer.

I det følgende har jeg, som en Indledning til Studier over Benzolkærnens energetiske Forhold, behandlet et specielt Tilfælde, hvor det er muligt direkte at maale Indflydelsen paa Ændringen i fri Energi af Indførelsen af een og samme Gruppe, Methyl, i ortho-, meta- og para-Stilling.

Resultatet viste, at Affiniteten overfor een og samme Base (Solvilte) var størst for Benzoesyre, lidt lavere for *m*- og *p*-Toluylsyre og betydelig mindre for *o*-Toluylsyre, et Resultat, der staar i Modstrid med Ostwalds[1] Bestemmelse af disse Syrers Styrke, idet han ved Ledningsevnebestemmelser fandt, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre: »Durch den Eintritt des Methyls an die Orthostelle ist merkwürdigerweise die Konstante der Benzoesäure auf ihren doppelten Wert gestiegen«.

For *m*- og *p*-Syrens Vedkommende er mine Resultater derimod i Overensstemmelse med Ostwalds.

At en Metylgruppe vilde formindske Fenylradikalets

[1] Z. ph. Ch. 3, 241 (1889).

elektronegative Karakter og i saa Henseende virke stærkest i ortho-Stilling er i Virkeligheden jo ogsaa langt mere stemmende med alle vore andre Erfaringer end den af Ostwalds Bestemmelser fremgaaede Virkning vilde være.

Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces mellem de rene Stoffer efter Skemaet

$$HX + MeOH \rightarrow MeX + H_2O$$

kan maales direkte ved Elementkombinationen:

$$Me \left| \begin{matrix} MeX \text{ (fast)} \\ HX \text{ (fast)} \end{matrix} \right. \text{, sur Opl.} \left| H_2 \right| \text{alkal. Opl. } MeOH \text{ (fast)} \left| Me \right.$$

hvor Me betyder et Metal og HX en Syre, idet den elektromotorisk virksomme Proces i den samlede Kombination er:

$$HX \text{ (fast)} + MeOH \text{ (fast)} \rightarrow MeX \text{ (fast)} + H_2O.$$

Til den elektrometrisk maalte Affinitet maa dog føjes en Korrektion, nemlig det Arbejde, der kræves for at bringe 1 Mol Vand fra det Damptryk, der findes over Opløsningen i »Base-Elementet« til Damptrykket af rent Vand af samme Temperatur, hvilket kan ske ved Extrapolation af den maalte elektromotoriske Kraft.

De to Elementer, Syre-Elementet og Base-Elementet maaltes hver for sig.

I. Undersøgelse af Elementet:

$$Ag \mid Ag_2O, \text{ alkal. Opl.} \mid H_2$$

Til Base valgte jeg Sølvilte, fordi de organiske Syrers Sølvsalte i Reglen er tungtopløselige, normale og vandfri. Noget lignende gælder Merkurosaltene, men Merkurooxydet selv er ustabilt og daarligt defineret. Med Sølvilte havde

jeg derimod Haab om et godt Resultat, idet der i Ostwald-Luthers »Hand- und Hilfsbuch« hedder, efter at Elektroden Hg, HgO er anført som anvendelig til Maalinger i alkaliske Oplosninger, »auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (Pockorny)«.

Elementets elektromotoriske Kraft kan forudberegnes af Sølviltets Dissociationsspænding, som er maalt af Lewis[1] og af Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft, som er ret nojagtig kendt gennem Bronsteds[2] og Nernst u. Wartenbergs[3] Arbejder.

Direkte Maalinger af Elementet eller af Elektroden Ag, Ag_2O findes kun i sparsomt Tal og stemmer ikke godt indbyrdes. Paa det ovennævnte Sted i Ostwald-Luthers Haandbog angives Spændingen af Elektroden Ag, Ag_2O imod 1 n Natron til 0,655 Volt, altsaa naar Brintelektroden bruges som 0-Punkt: 0,380 (25° C.).

Beregningen paa Grundlag af Sølviltets Dissociationsspænding og Knaldgaselementet fører imidlertid til et andet Resultat. Lewis har af sine Maalinger ved højere Temperaturer extrapoleret Dissociationsspændingen ved 25° C. til

$$p_{25} = 5 \cdot 10^{\div 4} \text{Atm.}$$

som han mener kan være beheftet med en Fejl paa højst et Par Procent.

Det er umiddelbart indlysende, at den elektromotoriske Kraft af Elementet

$$Ag \;\; Ag_2O \ldots . \;\; H_2 \,(1 \text{ Atm.})$$

er $=$ EMK af Knaldgaselementet $\div$ EMK af Elementet:

$$Ag \,|\, Ag_2O \ldots . \,|\, O_2 \,(1 \text{ Atm.})$$

[1] Z. ph. Ch. **55**, 449 (1906). [2] Z. ph. Ch. **65**, 84 og 744 (1909). [3] Z. ph. Ch. **56**, 544 (1906).

og *EMK* af dette er atter

$$= \frac{0{,}0591}{4} \cdot \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-4}} = 0{,}049 \text{ Volt.}$$

Lewis selv beregner (loc. cit.) heraf og af Böttgers[1] ved Ledningsevnemaalinger fundne Tal for Ionkoncentrationen i en mættet Oplosning af Sølvilte, *EMK* for Knaldgaselementet og kommer herved til Værdien:

1,217 Volt.

Denne Værdi er betydelig lavere end de af Brønsted og Nernst u. Wartenberg (loc. cit.) fundne:

1,227 Volt (Br.)
1,225 — (N. u. W.)

og Lewis' lave Værdi har man hidtil antaget hidrørte fra Beregningsmaadens Usikkerhed. Det vil imidlertid af det følgende fremgaa, at Grunden ikke ligger i Beregningsmaaden men deri, at Sølvilte ved de Temperaturer, hvor Lewis' Dissociationsspændinger er maalt, ikke er identisk med det almindelige fældede, men er en ved højere Temperaturer stabil Form, som er forskellig fra det fældede, der er den stabile Form ved Stuetemperatur.

Antager man Middeltallet

1,226 Volt

som den rigtige *EMK* for Knaldgaselementet, bliver *EMK* af Elementet

$$Ag \mid Ag_2O \ldots . \mid H_2$$

altsaa:

1,177 Volt.

Luther u. Pockorny[2] har forsøgt at maale dette Element direkte, idet de udfældede Sølviltet elektrolytisk paa

[1] Z. ph. Ch. **46**, 521 (1903). [2] Z. anorg. Ch. 57, 290 (1908).

en Sølvelektrode og efter at have afbrudt Strømmen maalte Polarisationsspændingen i 1 *n* og 0,1 *n* Natron mod en Brintelektrode. De fandt, at Spændingen forandrede sig saa meget med Tiden, at nøjagtige Maalinger ikke lod sig udføre, dog stemmede Begyndelsesværdierne i 1 *n* og 0,1 *n* Natron overens med faa Millivolts Afvigelse og gav Middelværdien

1,172 Volt ved 25°.

Abegg u. Cox[1] har maalt Elementet

$$Ag \mid Ag_2O,\ 0{,}1\ n\ Ba\ (OH)_2\ \ 1\ n\ KCl\ HgCl\ Hg$$

og finder at dets *EMK* er 0,111 Volt. De anslaar Diffusionspotentialet til 0,01 Volt: ved Hjælp af Hendersons Formel beregnes det til 0,008 Volt, og Elementet uden Diffusionspotential har altsaa *EMK* = 0,103 Volt.

Sølvelektrodens Spænding mod Opløsningen er altsaa:

$$0{,}103 + 0{,}285 = 0{,}388 \text{ Volt.}$$

Spændingen af en Brintelektrode mod 0,1 *n* Baryt er ifølge mine Forsøg = $\div 0{,}752$ Volt og *EMK* af Elementet Ag, Ag_2O—0,1 *n* Baryt, H_2 skulde herefter altsaa være 1,140 Volt, en Værdi der ikke stemmer med Luther og Pockornys eller med Knaldgaselementet, men derimod med mine i det følgende anførte Maalinger.

Fælder man Sølvilte i Kulden ved Tilsætning af fortyndet Natron til en Opløsning af Sølvnitrat, faar man et groft, sortbrunt Bundfald, som hurtigt sætter sig tilbunds, medens hele den ovenstaaende Væske er graagul uklar af et fint opslemmet Bundfald, der holder sig svævende i flere Timer.

[1] Z. phys. Ch. **46**, 1 (1903).

Da Fremstillingen af Sølvilte og dets Forhistorie i det hele taget ikke er omtalt ved de foran omtalte Maalinger (undt. for det elektrolytisk udfældedes Vedkommende) antog jeg, at de indbyrdes afvigende Angivelser af Sølv, Sølvilte-Elektrodens Potential mulig hidrørte fra, at der ved Fremstillingen ikke var taget Hensyn til de to ovennævnte meget forskellige Kornstørrelser, saaledes at den graagule Del af Bundfaldet maaske i eet Tilfælde var fjærnet, idet Bundfaldet var renset ved Dekantering, i et andet Tilfælde var frafiltreret sammen med den grovere Del, maaske ogsaa for en Del kunde skyldes forskellig Belysning, hvorfor jeg søgte at fremstille et saa ensartet Produkt som muligt ved en langvarig og omhyggelig Slemning, samt ved at holde virksomt Lys ude, saavel under Fældningen som overhovedet under alt videre Arbejde med Sølviltet.

Da endvidere Tørringen af Sølviltet kan have Indflydelse paa dets Egenskaber, tørredes det slemmede Bundfald slet ikke, men opbevaredes under Vand.

Imidlertid fandt ogsaa andre Behandlingsmaader Anvendelse, som det vil ses af det følgende.

A. Sølvilte fældet i Kulden (Stuetemperatur), renset ved langvarig Slemning, opbevaret under Vand. Virksomt Lys og CO_2 fuldstændig udelukket.

Fremgangsmaaden ved Fremstillingen var følgende: 20 gr Natronhydrat (af Natrium) oplostes i 200 cm^3 CO_2-frit Vand i et stort brunt Glas, der var forsynet med en Prop, hvori et Natronkalkrør og et Glasrør, som naaede omtrent til Bunden, og som kunde skydes op og ned. Gennem dette Rør sugedes en Oplosning af 68 gr $AgNO_3$ i 200 cm^3 Vand ind, idet Glasset samtidig bevægedes stærkt for at faa en god Sammenblanding. Det sidst omtalte Glasrør var ved et

T-rør forbundet med en stor Flaske med CO_2-frit Vand og med et nedadgaaende Rør, hvorved det kunde virke som en togrenet Hævert, hvorigennem Vædsken over Sølviltet kunde trækkes af; gennem T-rørets anden Gren kunde derefter atter rent Vand fyldes paa. Saasnart Hovedportionen af det grove, mørke Bundfald havde sat sig tilbunds, blev den ovenstaaende uklare graagule Vædske trukket af, og saaledes fortsattes med Slemningen saalænge, indtil Vaskevandet var frit for Nitratreaktion og derefter yderligere 8 Gange, hvorved opnaaedes, at Bundfaldet efter Omrystning med nyt Vaskevand satte sig meget hurtig tilbunds, alle Partikler med tilsyneladende samme Hastighed uden at efterlade opslemmede Partikler i den ovenstaaende fuldstændig klare Vædske. Det saaledes rensede Sølvilte forblev nu under Vand i det samme brune Glas, indtil det skulde bruges. Overføringen til Elektrodekarrene skete i Mørkkammer.

Elementglassene var U-rør, der var farvede med Aurantiakollodium og indpakkede i flere Lag Staniol. Grenene var 3 cm vide og 12 cm høje, den buede Del, der forbandt dem, var kun 0,7 cm vid. Den ene Gren var lukket med en Gummiprop, der bar 4 Brintelektroder (platinerede Platinplader) samt Til- og Afledningsrør for Brinten. Den anden Gren var ligeledes lukket med en Prop, hvori var indsat et Reagensglas, der naaede omtrent helt ned til den indsnævrede Del af U-røret. Reagensglasset var lukket med en Prop, hvori var anbragt 4 Glasrør, med indsmeltede Platintraade, som var galvanisk forsølvede, og som hvilede mod Reagensglassets Bund. I Reagensglassets Side var der ca. 1,5 cm over Bunden blæst to Huller af en Diameter paa ca. 1,2 cm. Fyldningen af Elementet foregik paa følgende Maade: først anbragtes Sølvelektroderne i Reagensglasset,

derpaa fyldtes Sølvtiltet, der havde staaet 24 Timer med den Opløsning, der skulde bruges, igennem Reagensglassets Sidehuller paa i saa højt et Lag, at de forsølvede Platintraade var fuldstændig dækkede. Derpaa anbragtes Reagensglasset i U-roret, hvis Midtergren var fyldt med rent, tørt Sand, og endelig anbragtes Proppen med Brintelektroderne. Derefter ledes en langsom Brintstrøm gennem Elementet (den Prop, som bar Reagensglasset, havde et Glasrør til Brug ved Brintgennemledningen og Indsugningen af Opløsningen; dette Rør lukkedes strax, naar Elementet var fyldt). Sluttelig sugedes Elementopløsningen (Barytvand) ind til en passende Højde.

Sølvelektroderne prøvedes forinden ved at maale Spændingen mod Sølvnitratopløsning. Som Eksempel anføres følgende Maalinger af Elementet:

$Ag \mid AgNO_3$-Opl. 2,5 *n* Nitratopl.[1] 0,1 *n* *KCl*, $HgCl \cdot Hg$

Ag-Elektrode Nr. 1 gav: 0,4008 V.
— - 2 — : 0,4012 -
— - 3 — : 0,4011 -
— - 4 — : 0,4004 -

Middeltal: 0,4009 V.
største Afvigelse fra Middeltallet 0,0005 V.

Elektroder, der gav større Afvigelser, kasseredes.

Brintelektroderne kontrolleredes ligeledes hyppig, de stemmede i Reglen overens paa 0,0002 Volt. Brinten udvikledes i et Kipps Apparat af Zink og fortyndet Svovlsyre, vaskedes med fortyndet Svovlsyre, derpaa med fortyndet Natron, med alkalisk Pyrogallol og sluttelig med den samme Opløsning, som fandtes i Elementet. Vaskeflasken med denne sidste Opløsning og Elementet selv var

[1] 195,49 gr KNO_3 } i 1 L., hvilket giver en Opløsning, hvori Anionens og Kationens Vandringshastigheder er lige store, hvorved en bedre Elimination af Diffusionspotentialet opnaas end ved at benytte en stærk Opløsning af KNO_3 alene.
48,36 gr $NaNO_3$. }

anbragt i Vandthermostat, hvis Temperatur ikke varierede over 0,1°.

Barometerstanden noteredes, men er ikke anført, da dens Variationer i intet Tilfælde gav Anledning til større Korrektioner end 0,0003 Volt, hvad der ingen Rolle spiller ved Siden af de Forskelligheder, som de enkelte Elektroder opviste; de opførte Tal er Middeltal hver af 4 Maalinger overfor forskellige Brintelektroder, hvis indbyrdes Overensstemmelse ovenfor er anført.

Middeltallene af samtlige Maalinger er kun angivet med Millivolt, da dette synes Maksimum af, hvad de maalte Spændinger yder af Nojagtighed, til Trods for al anvendt Omhu ved Solviltets Fremstilling, Opbevaring og Anvendelse.

Tabel 1.

$t = 25{,}0°$.

Barytens Konc.	0,211 *n*	0,198 *n*	0,0446 *n*
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1502 V.	1,1473 V.	1,1433 V.
— - 2	1,1468	1,1467	1,1434
— - 3	1,1430	1,1463	1,1430
— - 4	1,1552	1,1467	1,1430
Middeltal	1,149	1,147	1,143 Volt.

Tabel 2.

$t = 0{,}0°$.

Barytens Konc.	0,198 *n*	0,0446 *n*
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1534 V.	1,1507 V.
— - 2	1,1535	1,1515
— - 3	1,1535	1,1515
— - 4	1,1533	1,1515
Middeltal	1,153	1,151 Volt.

Tabel 3.

$t = 16{,}7°$.

Barytens Konc.	0,198 *n*	0,0446 *n*
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1489 V.	1,1484 V.
— - 2	1,1485	1,1490
— - 3	1,1482	1,1487
— - 4	1,1485	1,1485
Middeltal	1,149	1,149 Volt.

Tabel 4.

$t = 38.5°$.

Barytens Konc.	0,198 n	0,0446 n
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1461 V.	1,1410 V.
— - 2	1,1457	1,1405
— - 3	1,1449	1,1405
— - 4	1,1452	1,1404
Middeltal . . .	1,146	1,141 Volt.

Naar der ses bort fra Elementet med 0,211 n Baryt, er Overensstemmelsen mellem de enkelte Ag-Elektroder god, men Variationen af den elektromotoriske Kraft med Koncentrationen er meget større end teoretisk forklarligt. Den skyldes jo Opløsningens Damptryksændring, idet det ved den elektromotorisk virksomme Proces dannede Stof er Vand. Ændringen i Damptrykket fra den højeste anvendte Koncentration til Koncentrationen 0 kan tilnærmelsesvis beregnes af Formlen:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_2},$$

hvor p er Opløsningsmidlets Damptryk og n_1 Antallet af opløste Molekyler i n_2 Molekyler Opløsningsmiddel. Hvis 0,211 n Baryt var fuldstændig dissocieret, vilde man, idet p = ca. 24 mm Hg, faa:

$$\Delta p = 0{,}17 \text{ mm},$$

der vilde medføre en Ændring i EMK, som under disse Forhold overhovedet vilde være umærkelig. Det synes derfor ikke berettiget ved en Extrapolation at ville finde Elementets EMK ved Koncentrationen 0, mere berettiget er det at bruge de maalte EMK ved Koncentrationen 0,0446 og som EMK for Elementet

$$Ag \mid Ag_2O, \text{ Vand} \mid H_2$$

altsaa t =	0°	17°	25°	39°
EMK =	1,151	1,149	1,143	1,141 Volt.

B. Sølvilte fældet ved spredt Dagslys i kogende Vædske, tørret i Exsiccator og derefter ved ca. 90° i $2^1/_2$ Time under Gennemledning af CO_2-fri Luft.

Sølviltet analyseredes og viste et Indhold af

92,69 % *Ag*,

medens man af Formlen Ag_2O beregner:

93,10 % *Ag*.

Af dette Sølvilte byggedes et Element med 4 *Ag*-Elektroder og 4 Brintelektroder ganske som de foregaaende. Da dette Sølvilte ikke som ved de foregaaende Elementer havde staaet i Berøring i længere Tid med Vædsken, maaltes det med Mellemrum flere Gange itræk; det svingede snart op snart ned, som det ses af Tabellen:

Tabel 5.

Tid efter Opbygn..	1 T. 45 M.	3 T.	5 T.	27 T.
Middeltal af 4 og 4 Elektroder....	1,1459 V.	1,1482 V.	1,1450 V.	1,1490 V.

Slutningsværdien stemmer med det tilsvarende Element med slemmet Sølvilte.

C. Sølvilte, der har været ophedet til 310° C.

Det samme Præparat, som anvendtes til det foregaaende Element, ophededes i 1 Time til 310° i en Kolbe paa Oliebad. Derpaa byggedes et Element Mage til det sidst omtalte, men med 0,045 *n* Baryt; det maaltes efter 24 Timers Forløb og gav Middeltal:

Tabel 6.

Ag-Elektrode	Nr. 1	1,1449 V.
—	- 2	1,1428
—	- 3	1,1433
—	- 4	1,1419
	Middeltal...	1,143 Volt,

hvilket stemmer med det tilsvarende Element i Tabel 1.

D. Sølvilte fældet i Elektrodekarret og maalt i selve den Vædske, hvori det er fældet.

Det i de foregaaende Elementer anvendte Sølvilte var paa den ene eller anden Maade renset og skilt fra den Vædske, hvori det var fældet. For at undgaa de forskellige Behandlingsmaaders Indflydelse paa Sølviltet prøvede jeg nu at fælde det i selve Elektrodekarret. Da Fældningen skete ved Sammenblanding af fortyndede Opløsninger af Natron og Sølvnitrat, kunde der i den derved fremkomne Vædske ikke anvendes Brintelektroder; Elektrodekarret var derfor forsynet med et Hævertrør, hvorved Forbindelsen med en 0,1 *n* Kalomelelektrode (gennem en 2,5 eller 1,25 *n* Nitrat-Opløsning) kunde etableres. Den nærmere Indretning var følgende:

Elektrodekarret bestod af et 3,5 cm vidt og 10 cm højt Cylinderglas, forsynet med en Gummiprop, hvori 4 Glasrør med indsmeltede Platintraade samt et Hævertrør og et Natronkalkrør. Platintraadene var galvanisk forsølvede og hvilede mod Cylinderglassets Bund, naar Proppen var sat i. Hævertrøret var udvendig trukket ud i en Spids, indvendig naaede det ned til ca. 2 cm fra Bunden og var der forsynet med to Indsnævringer med en indbyrdes Afstand af 1,5 cm, hvorved der dannedes et Kammer, der fyldtes med hygroskopisk Vat for at tilbageholde ophvirvlet Sølvilte, naar Vædsken, ved at der med en Gummibold trykkedes Luft igennem Natronkalkroret, bragtes til at fylde Hævertrøret.

Da forelobige Maalinger syntes at vise, at Elementets *EMK* varierede temmelig meget med Tiden, maaltes samme Element mange Gange, som det vil ses af det efterfølgende. Fra det blev bygget, stod det hele Tiden i Thermostat.

Element a.

Cylinderglasset var farvet med Aurantiakollodium og indsvobt i Staniol. Fældningen skete uden Adgang af virksomt Lys og CO_2 ved Stuetemperatur, ved Sammenblanding af omtrent lige store Rumfang 0,96 *n* $AgNO_3$-Opl. og 1,52 *n* Natron. Vædsken analyseredes: 0,277 *n* m. H. t. $NaOH$ og 0,482 *n* m. H. t. $NaNO_3$.

I nedenstaaende Tabel betyder de anførte Tal *EMK* at Elementet:

$$Ag \left| Ag_2O, \begin{matrix} 0{,}277\ n\ NaOH \\ 0{,}482\ n\ NaNO_3 \end{matrix} \right| 2{,}5\ n \text{ Nitrat}^1 \left| 0{,}1\ n\ KCl\ HgCl \right| Hg$$

Tabel 7.

Tid	10 Min.	12 Min.	16 Min.	36 Min.	1 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1	0,0307 V.	0,0318 V.	0,0327 V.	0,0356 V.	0,0419 V.
— - 2	0,0297	0,0314	0,0327	0,0358	0,0428
— - 3	0,0325	0,0331	0,0331	0,0339	0,0371
Middeltal	0,031	0,032	0,033	0,035	0,041

Tid	2 T. 30 M.	3 T. 53 M.	8 T. 43 M.	23 T.	28 T.	42 T.
Elektrode Nr. 1	0,0425	0,0425	0,0413	0,0356	0,0347	0,0336
— - 2	0,0432	0,0432	0,0432	0,0378	0,0372	0,0356
— - 3	0,0356	0,0351	0,0318	0,0267	0,0260	0,0277
Middeltal	0,041	0,040	0,039	0,033	0,033	0,032

Tid	73 T. 18 M.	97 T. 30 M.	101 T.	120 T.	148 T.
Elektrode Nr. 1	0,0330	0,0325	0,0297	0,0348	0,0379
— - 2	0,0350	0,0333	0,0297	0,0345	0,0371
— - 3	0,0249	0,0301	0,0297	0,0346	0,0381
Middeltal	0,033	0,032	0,030	0,035	0,038

Dernæst maaltes en Brintelektrode i en Opløsning, der var

0,277 *n* m. H. t. $NaOH$

og 0,482 *n* m. H. t. $NaCl$.

[1] 195,49 gr KNO_3 } i 1 L. se Noten Side 11.
48,36 gr $NaNO_3$. }

Maalingen fandt Sted overfor en 0,1 *n* Kalomelelektrode, idet der var indskudt en 2,5 *n* Nitratopl. Elementets *EMK* (Middeltal af 4 Enkeltelektroder) var:

1,112 Volt.

Altsaa, idet Middeltallet af Middeltallene i Tabel 7 er 0,035, findes den elektromotoriske Kraft af Elementet:

$$Ag \; Ag_2O \ldots . \; H_2$$
$$= 1{,}112 + 0{,}035 = 1{,}147 \text{ Volt}$$

som Middeltal, medens den laveste Værdi giver:

$$1{,}112 + 0{,}025 = 1{,}137 \text{ Volt}$$

og den højeste giver:

$$1{,}112 + 0{,}043 = 1{,}155 \text{ Volt.}$$

Jeg byggede et nyt Element ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* $AgNO_3$ og 100 cm³ 1,00 *n* $NaOH$. Fældningen fandt Sted i spredt Dagslys, Elektrodekarret var af klart Glas.

Element b.

Tid	25 T.	49 T.	73 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0355	0,0348	0,0340
— - 2...	0,0355	0,0348	0,0341
— - 3...	0,0341	0,0329	0,0331
— - 4...	0,0343	0,0332	0,0335
Middeltal..	0,035	0,034	0,034

Den tilsvarende Brintelektrodes Oplosning fremstilledes ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* $NaOH$ med 50 cm³ 1,00 *n* $NaCl$ og 50 cm³ Vand. Spændingen af det af Brintelektrode, 2,5 *n* Nitrat og 0,1 *n* Kalomelelektrode bestaaende Element var:

1,118 Volt.

EMK af Elementet:

$$Ag \mid Ag_2O \ldots . \mid H_2$$

bliver altsaa herved:

$$1{,}118 + 0{,}034 = 1{,}152 \text{ Volt.}$$

Et nyt Element bygget ganske som det sidste af 50 cm^3 1,00 *n* $AgNO_3$ og 100 cm^3 1,00 *n* *NaOH*, men i Morkkammer og i aurantiafarvet staniolomviklet Cylinderglas.

Element c

maaltes kun efter	24 Timer
Elektrode Nr. 1	0,0215 V.
— - 2	0,0221
— - 3	0,0219
Middeltal...	0,022 Volt,

Da denne Værdi er betydelig lavere end det tilsvarende Element b, byggedes for at konstatere, om Forskellen skyldtes Lysets Indvirkning, en nojagtig Gentagelse af Element c, med fuldstændig Udelukkelse af virksomt Lys.

Element d.

Tid	20 M.	19 T. 30 M.	44 T. 30 M.	68 T. 30 M.	121 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1...	0,0174	0,0149	0,0186	0,0203	0,0209
— - 2...	0,0241	0,0149	0,0221	0,0206	0,0201
— - 3...	0,0170	0,0252	0,0171	0,0189	0,0215
Middeltal...	0,020	0,018	0,019	0,020	0,021

Tid	166 T.	188 T.	216 T.	236 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0175	0,0175	0,0176	0,0171
— - 2...	0,0187	0,0201	0,0212	0,0201
— - 3...	0,0212	0,0223	0,0231	0,0202
Middeltal...	0,019	0,020	0,021	0,019 Volt.

Med den tilsvarende Brintelektrode faas altsaa *EMK* af Elementet

$$Ag \; Ag_2O \ldots H_2$$
$$= 1{,}118 + 0{,}020 = 1{,}138 \text{ Volt.}$$

Forskellen mellem denne og den af Element b ved Dagslys fundne *EMK* tør imidlertid ikke regnes som beroende paa Lysets Virkning, men maa henregnes til de sædvanlige lunefulde Variationer, som Maalingerne med dette Sølvilte udviser, idet efterfølgende Element, der i alle

Henseender var en Gentagelse af Element d, men hvor Fældningen og alle Maalinger fandt Sted i spredt Dagslys, gav en ganske lignende Værdi.

Element e.

Tid	30 M.	3 T.	23 T.	51 T.	71 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0194	0,0193	0,0173	0,0185	0,0176 V.
- - 2...	0,0230	0,0218	0,0201	0,0209	0,0203
— - 3...	0,0235	0,0229	0,0195	0,0199	0,0191
— - 4...	0,0197	0,0187	0,0193	0,0201	0,0191
Middeltal...	0,021	0,021	0,019	0,020	0,019

Elementer af denne under Afsnit D opforte Art med Sølvilte fældet i Elektrodekarret og uden nogen Art af Rensning er altsaa daarligere definerede end de med slemmet eller frafiltreret Sølvilte. I intet Tilfælde synes Lyset at have nogen Virkning af Betydning overfor de tilsyneladende tilfældige Svingninger, der fremkommer selv ved saa vidt mulig ensartet Behandling. Dog er der ingen Tvivl om, at alle de maalte Spændinger grupperer sig om et Punkt, der ligger langt lavere end den Værdi, som kan beregnes af Knaldgaselementet, og som Luther og Pockorny har faaet med elektrolytisk udfældet Sølvilte. Jeg forsøgte derfor at foretage nogle Maalinger af denne Art.

E. Elektrolytisk udfældet Sølvilte.

Sølviltet udfældedes ved med en Spænding paa 1,190 Volt at sende en Strøm paa 0,013 Amp. igennem 1,00 *n* Natron, idet Anoden var den sædvanlige Sølvelektrode, og Katoden var platineret Platinplade, hvorover der lededes Brint (sædvanlig Brintelektrode). Forsøget udførtes i Thermostat ved 25° og i spredt Dagslys.

Efter 10 Minutters Forløb afbrodes Strømmen og Polarisationsspændingen maaltes til:

1,1705 Volt.

Derpaa elektrolyseredes atter i 20 Min. Polarisationsspændingen var derefter

1,1713 Volt.

Elektrolysen fortsattes nu i 3 Timer. Strax efter Afbrydningen af Strømmen var Polarisationsspændingen:

	1,1765	Volt
9 Min. senere	1,1727	—
15 — —	1,1710	—
20 — —	1,1699	—
31 — —	1,1675	—
46 — —	1,1646	—
14 Timer —	1,0989	—

Forsøget gentoges med et nyt Element ganske som det første. Efter 16 Min.s Strom var Polarisationsspændingen:

	1,1773	Volt
2 Min. senere	1,1746	—

Atter elektrolyseret i 50 Min., afbrudt:

Spændingen var straks	1,1777	Volt
4 Min. senere	1,1748	—
9 — —	1,1727	—

Disse Maalinger viser, at der ved Elektrolyse dannes et Sølvilte, som ved almindelig Temperatur er ustabilt, men som maa være stabilt ved højere Temperatur, idet de maalte Polarisationsspændinger sammen med Lewis' Dissociationsspændinger (maalte ved 302—445° C.) giver samme Værdi for Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft som de paa Side 4 anførte, af Nernst u. Wartenberg og af Brønsted bestemte.

Af den højeste af de ved ovenstaaende Forsøg fundne Spændinger findes nemlig for Knaldgaselementet:

$$EMK_{25} = 1{,}1777 + 0{,}049 = 1{,}227 \text{ Volt.}$$

Nernst u. Wartenberg fandt som nævnt . . . 1,225 Volt
Brønsted — — . . . 1,227 —

Omend det foregaaende har vist, at fældet Solvilte ikke giver noget veldefineret Potential, men at dets Egenskaber er afhængige af Rensningsmaaden og andre Forhold, saa fremgaar det dog utvivlsomt, navnlig af mine Maalinger med slemmet Solvilte, der falder nær sammen med Abegg og Cox' foran citerede Bestemmelse, at det ved Fældning dannede Solvilte er en fra det elektrolytiske forskellig Modifikation, som i Modsætning til det elektrolytiske har sit stabile Omraade ved almindelig Temperatur.

Omdannelsespunktet mellem de to Modifikationer kan bestemmes termodynamisk paa følgende Maade:

Gaar man ud fra de Side 13 opførte Bestemmelser af *EMK* for Elementet Ag, Ag_2O, Vand, H_2:

$t =$	0°	39°
$EMK =$	1,151 V.	1,141 V.

som de to, der har det største Temperaturinterval og derfor vil give den bedste Bestemmelse, og de af Nernst u. Wartenbergs Formel: $EMK = 1{,}232 \div 0{,}00085\ (t \div 17)$ beregnede Værdier: for Knaldgaselementet

$t =$	0°	39°
$EMK =$	1,246 V.	1,214 V.,

faas Differenserne: $\div 0{,}095$ og $\div 0{,}073$, der som tidligere vist er = den elektromotoriske Kraft af Elementet:

$$\begin{matrix} O_2 \\ (1\ \text{Atm.}) \end{matrix} \Big| \text{Vand, } Ag_2O \Big| Ag,$$

for hvilket haves Formlen:

$$EMK = \div \frac{RT}{4} \cdot \log \frac{1}{p},$$

hvor p er Dissociationsspændingen af Solviltet ved vedkommende Temperatur.

Indsættes heri de to Værdier $\div 0{,}095$ Volt og $\div 0{,}073$ Volt, faas for fældet Solvilte Dissociationsspændingerne:

$$p_0 = 0{,}956 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$
$$p_{39} = 192{,}7 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$

Af Lewis' Maalinger finder man ved den af ham (loc. cit.) anvendte Beregningsmaade:

$$p_0 = 6{,}19 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$
$$p_{39} = 130{,}3 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$

Heraf kan ved Hjælp af Formlen:

$$A = RT \, ln \frac{p}{p}$$

findes Omdannelsesaffiniteterne:

$$A_0 = 3534 \text{ kal.}$$
$$A_{39} = 2636 \text{ kal.}$$

For Affiniteten ved Processer mellem faste Stoffer gælder Nernsts Theorem; af Ligningen:

$$A = U_0 \div b \cdot T^2$$

findes da ved Indsætning af sammenhorende Værdier af A og T:

Omdannelsestemperaturen $T = 405°$ abs.

$t = 132°$ C.

II. Maalinger af Elementer af Typen:

$$Ag \left| \begin{matrix} Ag\,X \text{ (fast)} \\ HX \text{ (fast)} \end{matrix} \right. , \text{ Opl.} \left| H_2. \right.$$

1. HX = Benzoesyre.

Da Benzoesyre reduceres af Brint i Nærværelse af Platinsort, maalte jeg først Spændingen af Elektroden:

$$Ag \left| \begin{array}{l} Ag\text{-benzoat,} \\ \text{Benzoesyre,} \end{array} \right.$$

i en 0,406 n Eddikesyre, der ved flere Ugers Rotation i Termostat var bragt i Ligevægt med fast Sølvbenzoat og fast Benzoesyre, idet Elektrodens Spænding maaltes overfor en 0,1 n Kalomelelektrode med indskudt 2,5 og 1,25 n Nitratopl. til Elimination af Diffusionspotentialet. Sølvelektroderne var Platintraade indsmeltede i Glasrør og galvanisk forsølvede. Pastaen af Benzoesyre og Sølvbenzoat var anbragt i smaa Poser af Silkegaze, der var bundet om Glasrorets nederste Ende, saa at den helt omgav Sølvelektroden. Elektroderne var anbragte i en Gummiprop, som tillige bar et Hævertrør og et kort Rør, hvorigennem Luft trykkedes ind, naar Hæverten skulde fyldes. Elektrodekarret og Rørene var af brunt Glas.

Resultaterne af Maalingerne var:

EMK (25°):

	2,5 Nitrat	1,25 Nitrat	extrapoleret
Element Nr. 1	0,3631 V.	0,3620 V.	0,3642 V.
— - 2	0,3628	0,3618	0,3638
— - 3	0,3624	0,3618	0,3630
— - 4	0,3632	0,3623	0,3641
		Middeltal...	0,3638 V.

derpaa maaltes Elementerne ved 0°, hvor de viste følgende Værdier:

	1,25 Nitrat	
Element Nr. 1	0,3908 V.	
— - 2	0,3930	Maalinger med 2,5 n Nitrat
— - 3	0,3930	lod sig ikke udføre ved
— - 4	0,3917	denne Temperatur.
Middeltal...	0,3921 V.	

Opløsningens Koncentration ved 25° bestemtes ved Titrering af den roterede Opløsning. Der fandtes:

$0{,}3928\ n$ Syrekoncentration
$0{,}0248\ n$ Sølvsaltkoncentration.

Dissociationsgraden af Syren kan beregnes af Formlen

$$\alpha = \frac{k}{c},$$

hvor k er Eddikesyrens Dissociationskonstant og c er Saltkoncentrationen.

Herved faas

$$\alpha = \frac{0{,}000018}{0{,}025} = 0{,}00072.$$

Brintionkoncentrationen er altsaa

$$0{,}3928 \cdot 0{,}00072 = 0{,}000283$$

og Spændingen af en Brintelektrode mod Opløsningen

$$= 0{,}0591 \cdot \log 0{,}000283 = \div 0{,}2097 \text{ Volt.}$$

Den elektromotoriske Kraft af Elementet

$$Ag \left| \begin{matrix} Ag\text{-benzoat (fast)} \\ \text{Benzoesyre (fast)} \end{matrix} \right., \text{ Eddikesyre } \Big| H_2$$

bliver altsaa $= 0{,}3638 + 0{,}3367 + 0{,}2097 = 0{,}9102$ Volt ved 25° C.

Denne Beregning gør imidlertid ikke Fordring paa nogen stor Grad af Nøjagtighed, bl. a. fordi den anvendte Formel for Brintelektrodens Potential ikke giver ganske korrekte Værdier over saa stort et Interval som det, her er Tale om. Den gode Overensstemmelse med den direkte maalte Værdi maa derfor skyldes Tilfældigheder.

Direkte Maaling af Benzoesyre-Elementet

kunde udføres ved i Stedet for ren Eddikesyre at anvende Eddikesyre med Tilsætning af saa meget Acetat, at Brintionkoncentrationen ikke forandredes ved Berøringen med

Benzoesyre-Benzoatblandingen; en Overslagsregning viser, at en Blanding som den i nedenstaaende Element anvendte opfylder denne Fordring. Brintelektroden maaltes da i samme Eddikesyre-Acetatblanding uden nogen indskudt Nitratopløsning.

Der anvendtes den sædvanlige Form med ikke indfedtet Hane paa Hæverten. Hanen holdtes lukket for at forhindre Diffusion.

Det maalte Element var altsaa

$$Ag \,\Big|\, \begin{matrix} Ag\text{-benzoat (fast)} & 0{,}713\,n \text{ Eddikesyre} \\ \text{Benzoesyre (fast)}' & 0{,}713\,n \text{ Natriumacetat} \end{matrix} \,\Big|\, H_2$$

Der maaltes følgende Værdier for den elektromotoriske Kraft:

$B = 757$ mm.

$t = 25°$	$\div 0{,}7°$
0,9104 V.	0,9246 V.
0,9107	0,9246
0,9107	0,9242
0,9104	0,9242
Middeltal: 0,9106 Volt	0,9244 Volt

Værdien ved 25° stemmer indenfor Forsøgsfejlen fuldstændig med det indirekte maalte Element.

Med ganske samme Forsøgsanordning gav:

o-Toluylsyre

$B = 779$ mm.

$t = 25°$	$\div 1{,}6°$
0,9336 V.	0,9406 V,
0,9336	0,9446
0,9321	0,9446
0.9325	0,9402
0,9330 Volt	0,9425 Volt.

Korrektionen for Atmosfæretrykkets Afvigelse fra 760 beregnes af Formlen

$$\Delta\, EMK = \frac{0{,}0591}{2} \cdot \log \frac{760}{B}$$

og naar i dette Tilfælde Størrelsen

$$\div 0{,}0003 \text{ Volt},$$

som bør medregnes. Altsaa faas for *o*-Toluylsyre-Elementet de korrigerede Værdier

ved 25°: 0,9327 Volt ved $\div 1{,}6°$: 0,9422 Volt

m-Toluylsyre

$B = 758$ mm.

$t = 25°$	$\div 0{,}5°$
0,9141 V.	0,9321 V.
0,9143	0,9314
0,9137	
0,9137	
0,9140 Volt	0,9318 Volt.

p-Toluylsyre

$B = 757$ mm.

$t = 25°$	$t = \div 0{,}7°$
0,9137 V.	0,9357 V.
0,9122	0,9357
0,9122	0,9300
0,9137	0,9300
0,9130 Volt	0,9329 Volt.

Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces

$$HX + {}^1/_2\, Ag_2O \rightarrow Ag\,X + {}^1/_2\, H_2O \qquad (1)$$

findes nu, som anfort Side 2, af Differensen mellem den elektromotoriske Kraft for Elementet Ag, Ag_2O, Vand, H_2 og vedkommende »Syre-Element«.

Den fuldstændige Affinitet for Processen (1) bliver altsaa, naar

HX = Benzoesyre:

$A_0 = (1{,}151 \div 0{,}924) \cdot 23044$ kal. $= 5230$ kal.

$A_{25} = (1{,}143 \div 0{,}911) \cdot 23044$ kal. $= 5346$ kal.

HX = *o*-Toluylsyre:

A_0 = (1,151 ÷ 0.942)·23044 kal. = 4816 kal.

A_{25} = (1,143 ÷ 0,933)·23044 kal. = 4839 kal.

HX = *m*-Toluylsyre:

A_0 = (1,151 ÷ 0,931)·23044 kal. = 5070 kal.

A_{25} = (1,143 ÷ 0,914)·23044 kal. = 5277 kal.

HX = *p*-Toluylsyre:

A_0 = (1,151 ÷ 0,932)·23044 kal. = 5047 kal.

A_{25} = (1,143 ÷ 0,913)·23044 kal. = 5300 kal.

Ostwald har som nævnt i Indledningen ved Hjælp af Ledningsevnen fundet Dissociationskonstanterne for disse Syrer, men med det Resultat, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre, *m*- og *p*-Toluylsyre lidt svagere end Benzoesyre. Hans Konstanter er:

Benzoesyre	0,00600
o-Toluylsyre	0,0120
m-Toluylsyre	0,00514
p-Toluylsyre	0,00515

Ændringen i fri Energi synes altsaa at give et bedre Indblik i Substituenters Indflydelse paa andre til Benzolkærnen knyttede Gruppers Karakter.

Til det foregaaende skal endnu føjes nogle Maalinger, som jeg tidligere havde udført med et andet Formaal for Øje, nemlig for at undersøge Anvendeligheden af den i Syreelementerne forekommende Kombination:

$$Me \left| \begin{matrix} MeX \text{ (fast)} \\ HX \text{ (fast)} \end{matrix} \right.$$

til elektrometrisk Bestemmelse af Brintionkoncentrationen i Opløsninger, der enten ikke taaler Beroring med den al-

mindelige Brintelektrode (f. Eks. Opløsninger, der indeholder Nitrater, Nitroforbindelser, organiske Forbindelser med aktive Dobbeltbindinger etc.) eller hvor den kalorimetriske Bestemmelsen enten ikke lader sig udføre (farvede Opløsninger) eller ikke giver tilstrækkelig Nøjagtighed.

Spændingen af en Elektrode af den ovennævnte Slags udtrykkes ved Ligningen

$$\pi = \frac{RT}{0{,}4343 \cdot F \cdot n} \cdot \log [Me^{n+}] + \pi_n,$$

hvor R, T, F og n har de sædvanlige Betydninger, og hvor π_n betyder det paagældende Metals Normalpotential.

For en Opløsning, der er i Ligevægt med det faste Salt MeX, har man

$$[Me^{+}] \cdot [X^{-}] = L_1$$

og paa samme Maade, da Opløsningen ogsaa er i Ligevægt med HX:

$$[H^{+}] \cdot [X^{-}] = L_2,$$

hvor L_1 og L_2 er Konstanter. Altsaa:

$$[Me^{+}] = [H^{+}] \cdot \frac{L_1}{L_2}$$

som indsat i Udtrykket for π giver

$$\pi = \frac{RT}{0{,}4343\, F \cdot n} \cdot \log \frac{L_1}{L_2} [H^{+}] + \pi_n.$$

Af den maalte Spænding kan Opløsningens Brintionkoncentration beregnes, naar man kender Forholdet: $\frac{L_1}{L_2}$.

Ligningen kan ogsaa gives Formen:

$$\pi = \frac{RT}{0{,}4343} \cdot \log [H^{+}] + \pi_n$$

hvor π_n nu betyder den kombinerede Elektrodes »Normalpotential«, altsaa Spændingen mod en Opløsning, der har Brintionkoncentrationen 1.

I den Kombination, jeg undersøgte, var HX = Kanelsyre og $Me = Ag$. Elektroderne opbyggedes paa tilsvarende Maade, som under de tidligere Syreelementer nævnt, og maaltes i Eddikesyre af forskellig Koncentration overfor en 0,1 n Kalomelelektrode med 2,5 eller 1,25 n Nitratopløsning indskudt til Elimination af Diffusionspotentialet. Ved Indsættelse i Formlen af sammenhørende Værdier af π og $[H^+]$ (beregnet af Eddikesyrens Dissociationskonstant) fandtes de i Tabellen opførte Værdier for π_n. Af deres Middeltal beregnedes ved Hjælp af Formlen de i sidste Kolonne opførte $[H^+]$ (ber.), der ses at vise god Overensstemmelse med de af Dissociationskonstanten beregnede.

Tabel 8.

		EMK					
C:	2,5 Nitrat	1,25 N	extrapol.	π_π	H^+	π_n	H^+(ber.)
1,114	0,3519 V.	0,3519 V.	0,3519 V.	+ 0,6886 V.	0,0045	+ 0,8275 V.	0,0048
0,557	0,3417	0,3417	0,3417	0,6784	0,0032	0,8262	0,0032
0,198	0,3276	0,3266	0,3286	0,6653	0,0019	0,8264	0,0019
0,149	0,3234	0,3234	0,3234	0,6601	0,0016	0,8249	0,0016
0,0991	0,3183	0,3181	0,3185	0,6552	0,0013	0,8252	0,0013
					Middeltal...	0,8260 V.	

Den kombinerede Elektrodes Normalpotential kan imidtid ogsaa, og lettere, findes direkte, nemlig ved Maaling af Elementet

$$Me \left| \begin{matrix} MeX \text{ (fast)} \\ HX \text{ (fast)} \end{matrix} \right., \text{ Opl.} \left| H_2. \right.$$

Man ser nemlig let, at den elektromotoriske Kraft af dette Element er = det søgte Normalpotential. Den elektromotoriske Kraft er nemlig uafhængig af Elementopløsningens Koncentration, idet den strømgivende Proces, som før nævnt, er:

$$MeX + H \rightarrow HX + Me,$$

hvori samtlige Stoffer indgaar med konstant Potential; naar Opløsningens Brintionkoncentration er = 1, er Brintelektrodens Spænding mod Opløsningen = 0; Elementets elektromotoriske Kraft altsaa = den kombinerede Elektrodes Spænding mod Opløsningen. Men da Elementets elektromotoriske Kraft i dette Tilfælde er = det søgte Normalpotential, maa den altid være det.

De i det foregaaende fundne *EMK* for Elementerne med Benzoesyre og med de tre Toluylsyrer angiver derfor tillige Normalpotentialerne for de deri anvendte Elektrodekombinationer, naar disse anvendes som reversible Brintelektroder til Bestemmelse af Brintionkoncentrationer. Navnlig i »Stødpudeblandinger« vil de være umiddelbart anvendelige, medens man for andre Opløsningers Vedkommende maa undersøge, om Forskellen mellem den oprindelig tilstedeværende Brintionkoncentration og den, der findes, naar Ligevægten med Blandingen af fast Syre og Salt har indstillet sig, er tilstrækkelig ringe, til at man kan se bort fra den. Dette beror foruden paa Opløsningens Indhold af Syrer og Salte navnlig paa den anvendte faste Syres Styrke i Forhold til de i Opløsning værende Syrers Styrke og paa dens Tungtopløselighed. I ikke altfor komplicerede Tilfælde vil en Overslagsregning kunne give Besked herom; i modsat Fald maa man ved orienterende Forsøg i Opløsninger med kendt $[H^+]$ skaffe sig Oplysning.

Da det for Kanelsyre-Elektroden fundne Normalpotential som vist er = den elektromotoriske Kraft af det til de tidligere Syreelementer svarende Kanelsyreelement, bliver den absolutte Affinitet for Dannelsen af 1 Mol. Sølvcinnamat af 1 Mol. fast Kanelsyre og $^1/_2$ Mol. Sølvilte (fældet).

$$A_{25} = (1{,}143 \div 0{,}826) \cdot 23044 = 7305 \text{ kal.}$$

Ostwald fandt (loc. cit.) for Kanelsyre Dissociationskonstanten:

0,00355

altsaa kun lidt over halvt saa stor som Benzoesyrens, medens den absolutte Affinitet til Sølvilte for Kanelsyre er ca. 37 % større end for Benzoesyre. Da Forholdene saaledes har et ganske andet Udseende, naar Indflydelsen af Substituenter undersoges ved Hjælp af Ændringen i fri Energi, end naar Bedommelsen sker udfra disse Syrers Ledningsevner i vandig Oplosning, vil det have Interesse at udvide disse Undersøgelser til andre Grupper.

Oversigt over Resultaterne.

Der er i dette Arbejde maalt de absolute Affiniteter mellem Sølvilte og en Gruppe aromatiske Syrer for at se, hvorledes Ændringen i fri Energi ved Reaktioner mellem et og samme Stof paa den ene Side og et Benzolderivat paa den anden Side paavirkes ved Substitution af et Brintatom i Benzolmolekylet i resp. *o*-, *m*- og *p*-Stilling, idet Ændringen i fri Energi maa antages at give et mere direkte Indblik i, hvorledes Substitutionen i de tre forskellige Stillinger paavirker de Kræfter, hvormed Benzolkærnen holdes sammen, end de sædvanlige paa andre Maader udledede Substitutionsregler.

1. Der er angivet en Metode til direkte elektrometrisk Bestemmelse af den absolute Affinitet mellem Syre og Base, og denne Metode er anvendt paa Reaktionen mellem Sølvilte og Benzoe-, *o*-, *m*- og *p*-Toluylsyre samt Kanelsyre.

Resultatet: at den absolute Affinitet ved den undersøgte Proces blev formindsket ved Indførelsen af Methyl i Benzolkærnen, og at denne Virkning var stærkest i *o*-Stilling, svagere og omtrent ens i *m*- og *p*-Stilling, er i Overens-

stemmelse med hele vort øvrige Kendskab til Virkningen af Indførelsen af Methylgruppen, men i direkte Modstrid med de ved Ledningsevnemaalinger (af Ostwald) fundne Styrker af de nævnte Syrer, idet Ledningsevnemaalingerne gav til Resultat, at Benzoesyrens Styrke skulde forøges til det dobbelte ved Indførelsen af Methyl i *o*-Stillingen. Kanelsyrens absolute Affinitet overfor Sølvilte viste sig at være ca. 37 % større end Benzoesyrens, medens Ledningsevnemaalinger havde givet til Resultat, at Benzoesyre skulde være omtrent dobbelt saa stærk som Kanelsyre.

2. Det er vist, at Sølvilte existerer i to Modifikationer:

a. det elektrolytisk udfældede, som er ustabilt ved almindelig Temperatur, men stabilt ved højere Temperaturer.

b. det fældede Sølvilte, som er stabilt ved almindelig Temperatur, men ustabilt ved højere Temperaturer.

Omdannelsespunktet beregnedes thermodynamisk til 132° C.

3. Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft er udledet til 1,227 Volt ved 25° C. i Overensstemmelse med Nernst u. Wartenberg og Brønsteds Værdier.

4. Der er angivet en Metode til elektrometrisk Bestemmelse af Brintionkoncentrationen ved Hjælp af en reversibel Elektrode af 3. Orden, som kan anvendes, hvor den almindelige Brintelektrode er udelukket, og denne Metodes Brugbarhed er prøvet.

Polyteknisk Læreanstalts kemiske Laboratorium B. Februar 1920.

Færdig fra Trykkeriet den 7. Juni 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 8.

UNE MÉTHODE DE SOMMABILITÉ PAR DES MOYENNES ÉLOIGNÉES

PAR

JOHANNES MOLLERUP

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

Soit

(1) $$a_1,\ a_2,\ a_3 \ldots$$

une suite de nombres, qui ne converge pas, c'est-à-dire pour laquelle la notion primitive de la limite n'est pas applicable. Dans cet ordre d'idées on a construit, en prenant pour point de départ la suite (1) une autre suite

(2) $$b_1,\ b_2,\ b_3 \ldots,$$

liée intimement avec la suite (1), qui effectue une répartition de (1) de telle manière que cette dernière suite devient convergente. Ordinairement on exige que l'élément b_n soit une fonction linéaire et homogène d'un nombre limité des a_n, c'est-à-dire que b_n soit une moyenne des a_n, dont la nature caractérise justement la répartition. D'autre part on exige naturellement que la suite b soit toujours convergente quand (1) converge, et que la limite de (1) et (2) doit être la même. Entre ces méthodes de répartition la sommation de Cesàro est devenue classique dans les dernières années (on trouve une explication de cette méthode dans: Cesàro's Summabilitetsmetode, 3 Foredrag af A. F. Andersen, Harald Bohr og Johs. Mollerup, København 1919, que nous citerons comme C. S. I, C. S. II, C. S. III). Dans la suite nous allons considérer une méthode de répartition par

des moyennes éloignées, dans laquelle les éléments de la suite (2) sont de la forme

$$\frac{a_{n+1} + a_{n+2} \cdots a_{n+m}}{m},$$

où n et m tendent simultanément vers l'infini, seulement liés par une inégalité de la forme

$$kn^r < m < Kn^r, \tag{3}$$

k, K, r étant des nombres positifs, dont r est caractéristique pour la méthode de répartition. Bien que la manière de laquelle m et n deviennent simultanément infinis soit tout à fait spécialisée, on aura l'occasion d'étudier des apparences très nuancées de divergence, apparences qu'on ne peut pas étudier selon la méthode de Cesàro.

§ 1. Définitions et théorèmes généraux.

Définition 1. La suite

$$a_1, a_2, a_3 \cdots \tag{1}$$

sera nommée convergente $M(r)$, $r > 0$, avec la limite a si

$$\frac{a_{n+1} + a_{n+2} \cdots a_{n+m}}{m} \longrightarrow a, \tag{4}$$

quand $n \longrightarrow \infty$ et pour les valeurs de m satisfaisant aux conditions

$$kn^r < m < Kn^r, \tag{3}$$

k et K étant deux nombres positifs arbitraires, mais constants pour le même procès de limite.

Le sens détaillé de la définition est le suivant: la suite

$$a_1, a_2, a_3 \cdots \tag{1}$$

sera nommée convergente $M(r)$ avec la somme a, si, étant donnés trois nombres (k, K, ε), il existe un nombre $N = N(k, K, \varepsilon)$ pour lequel

$$\left| a - \frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+m}}{m} \right| < \varepsilon,$$

quand $n \geqq N$ et pour chaque valeur de m satisfaisant à l'inégalité

$$kn^r < m < Kn^r.$$

On dit que m devient infini de l'ordre r par rapport à n.

Si la suite (1) est convergente ayant la limite a on a

$$\frac{a_{n+1}}{1} \to a, \quad \frac{a_{n+1} + a_{n+2}}{2} \to a \ldots, \quad \frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+m}}{m} \to a$$

pour chaque valeur fixée de m; mais de plus nous ferons remarquer le théorème suivant.

Théorème 1. Quand la suite (1) est convergente ayant la limite a, alors la suite sera convergente au sens $M(r)$ avec la limite a pour chaque valeur de $r > 0$.

Soit ε_n la borne supérieure de la suite

$$a - a_{n+1}, \quad a - a_{n+2}, \quad \ldots,$$

nous aurons

$$\varepsilon_n \to 0$$

et d'autre part

$$\left| a - \frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+m}}{m} \right| = \frac{|(a - a_{n+1}) + \cdots (a - a_{n+m})|}{m} \leqq \varepsilon_n,$$

et par cela

$$\frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+m}}{m} \to a$$

pour $n \to \infty$, tout à fait indépendamment de la valeur de m.

Théorème 2. Soit la suite (1) convergente $M(r)$ avec la limite a; alors on aura

$$\frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+p}}{m} \to 0$$

quand $n \to \infty$, si $m \to \infty$ de l'ordre r, p étant ou fini ou infini d'un ordre inférieur à r et simultanément au plus égal à 1.

En effet on aura par définition

$$\frac{a_{n-1} + \cdots a_{n+m}}{m} \to a$$

et encore

$$\frac{a_{n+p+1} + \cdots a_{n+m}}{m-p} \to a;$$

car de l'inégalité

$$kn^r < m < Kn^r$$

on déduit

$$m - p < Kn^r - p = (n+p)^r \left\{ K \left(\frac{n}{n+p} \right)^r - \frac{p}{(n+p)^r} \right\}$$

c'est-à-dire

$$m - p < K_1 (n+p)^r$$

et de même manière

$$m - p > k_1 (n+p)^r.$$

k_1 et K_1 ne sont pas nécessairement les mêmes que k et K, mais également des valeurs permises.

Alors on aura

$$\frac{a_{n-p-1} + \cdots a_{n-m}}{m} = \frac{a_{n-p-1} + \cdots a_{n-m}}{m-p} \cdot \frac{m-p}{m} \to a.$$

Par soustraction il vient

$$\frac{a_{n+1} + \cdots a_{n+p}}{m} \to 0.$$

Définition 2. La série Σu_n s'appelle sommable au sens $M(r)$ avec la somme u, quand la suite

$$s_1, s_2 \cdots, (s_n = u_1 + u_2 + \cdots u_n)$$

est convergente $M(r)$ avec la limite u.

Le théorème que nous allons démontrer donne une relation entre la théorie de sommabilité de Cesàro et la notion de convergence $M(r)$. Voici le théorème.

Théorème 3. La série Σu_n étant sommable $(C,1)$[1] elle sera aussi sommable $M(1)$ — et réciproquement.

1) Supposons Σu_n sommable $(C,1)$ avec la somme u, nous aurons

$$s_n^{(1)} = \frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{n} \to u \tag{5}$$

ou

$$\left| \frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{n} - u \right| < \varepsilon \text{ pour } n \geqq N = N(\varepsilon),$$

ce qu'on peut écrire

$$| s_1 + s_2 + \cdots s_n - nu | < n \cdot \varepsilon.$$

De la même manière nous aurons

$$| s_1 + s_2 + \cdots s_{n+m} - (n+m)\, u | < (n+m) \cdot \varepsilon,$$

d'où l'on déduit

$$| s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m} - mu | < (2n+m) \cdot \varepsilon$$

ou

$$\left| \frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m} - u \right| < \varepsilon \left(2 + \frac{m}{n}\right),$$

la valeur de m tendant vers l'infini du même ordre que n et par cela on convient que

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m} \to u. \tag{6}$$

2)[2] La série Σu_n étant sommable $M(1)$ nous pouvons supposer

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{2n}}{n} \to 0$$

(1) C'est-à-dire sommable de premièr ordre au sens de Cesàro.

(2) Ce théorème réciproque m'a été communiqué par M. Harald Bohr.

(on peut toujours supposer $u = 0$ en remplaçant s'il est nécessaire, u_1 par $u_1 - u$). Après cela il faut démontrer que

$$\frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{n} \to 0. \tag{7}$$

Posons

$$n = 2^p + n',$$

où $2^p > \frac{n}{2}$; alors 2^p tendra vers l'infini du même ordre que n, pendant que n' tendra vers l'infini d'un ordre au plus égal à celui de n. Tout d'abord nous remplaçons (7) par l'inégalité

$$\frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{2^p} \to 0, \tag{8}$$

ce qui est possible comme le montre l'égalité

$$\frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{n} = \frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{2^p} \cdot \frac{2^p}{2^p + n'}.$$

Enfin pour démontrer (8) nous écrivons

$$\left.\begin{aligned} \frac{s_1 + s_2 + \cdots s_n}{2^p} &= \frac{s_1 + s_2}{2^p} + \frac{1}{2^{p-1}} \cdot \frac{s_3 + s_4}{2} + \\ \frac{1}{2^{p-2}} \cdot \frac{s_5 + s_6 + s_7 + s_8}{2^2} &+ \cdots \frac{1}{2} \frac{s_{2^{p-1}+1} + \cdots s_{2^p}}{2^{p-1}} + \frac{R}{2^p}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Nous séparons de la somme (9) le premier et le dernier terme, pour lesquels nous avons

$$\frac{s_1 + s_2}{2^p} \to 0 \text{ et encore } \frac{R}{2^p} = \frac{s_{2^p+1} \cdots s_n}{2^p} \to 0 \tag{10}$$

(on déduit cette dernière relation (10) de la définition de $M(r)$ ou du théorème (2) en remarquant que l'ordre de l'infini de n' est inférieur ou égal à celui de 2^p). Enfin nous considérons les autres termes de la somme (9):

$$(11)\quad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{1}{2^{p-1}}\cdot\dfrac{s_3+s_4}{2}+\dfrac{1}{2^{p-2}}\cdot\dfrac{s_5+s_6+s_7+s_8}{2^2}+\ldots \\ \dfrac{1}{2}\dfrac{s_{2^{p-1}+1}+\ldots s_{2^p}}{2^{p-1}}=\dfrac{1}{2^{p-1}}\cdot\varepsilon_1+\dfrac{1}{2^{p-2}}\cdot\varepsilon_2+\ldots\dfrac{1}{2}\cdot\varepsilon_{p-1}. \end{array}\right.$$

Ici on a

$$\varepsilon_{p-1}\to 0,$$

$$\frac{1}{2^{p-1}}+\frac{1}{2^{p-2}}+\ldots\frac{1}{2}=1-\left(\frac{1}{2}\right)^{p-1}\to 1$$

et enfin

$$\frac{1}{2^{p-\nu}}\to 0$$

pour chaque valeur fixée de ν.

D'après un théorème de convergence bien connu de M. Toeplitz (voir par exemple C. S. 1, pag. 6) la somme (11) tendra vers $1\cdot 0=0$.

D'après ce théorème les notions »sommable (C, 1)« et »sommable $M(1)$« ont le même domaine de validité, pendant que, comme nous le verrons plus tard, pour un r arbitraire, $r<1$, il existe des séries sommables (C, r), et non sommables $M(r)$.

Nous allons compléter le dernier résultat par le théorème 4.

Théorème 4. Σu_n étant sommable $M(1)$ (ce qui est d'après le théorème 3 la même chose que sommable (C, 1) avec la somme u, on aura

$$(12)\qquad \frac{s_{m+1}+s_{m+2}+\ldots s_{m+n}}{n}\to u,$$

m étant ou fini ou infini au plus du même ordre que n.

Dans le cas où m est fini ou infini de l'ordre n, la formule (12) est une conséquence de la définition des notions (C, 1) et $M(1)$; pour le cas que m tende vers l'infini d'un ordre plus petit que n, la formule (12) peut être

démontrée comme il suit. Nous supposons de nouveau $u = 0$ et posons

$$n = 2^p + n';$$

après cela ce qui est à démontrer est la relation

$$(13) \qquad \frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \cdots s_{m+n}}{2^p} \to 0.$$

Nous posons de plus

$$m = 2^q + m', \; 2^q > \frac{m}{2}.$$

Au sens de $M(1)$ nous aurons

$$\frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \cdots s_{2m}}{m} \to 0$$

ou

$$\frac{s_{m+1} + s_{m+2} + \cdots s_{2m}}{2^q} \to 0.$$

Nous décomposons la somme de (13) de la manière suivante:

$$(14) \begin{cases} \dfrac{s_{m+1} + \cdots s_{m+n}}{2^p} = \dfrac{1}{2^{p-q}} \cdot \dfrac{s_{m+1} + \cdots s_{2m}}{2^q} + \\ + \dfrac{1}{2^{p-q+1}} \cdot \dfrac{s_{2m+1} + \cdots s_{4m}}{2^{q+1}} + \cdots \dfrac{1}{2^2} \cdot \dfrac{s_{2^{p-q-2} \cdot m+1} + \cdots s_{2^{p-q-1} \cdot m}}{2^{p-2}} \\ + \dfrac{R}{2^p}. \end{cases}$$

Dans la somme R le nombre des termes est:

$$\begin{aligned} &2^p + n' - m(1 + 2 + 2^2 + \cdots 2^{p-q-2}) = \\ &= 2^p + n' - (2^q + m')(2^{p-q-1} - 1) = \\ &= 2^p + n' - 2^{p-1} + 2^q - m'(2^{p-q-1} - 1), \end{aligned}$$

c'est-à-dire un nombre du même ordre que n. D'autre part l'index du premier terme de R est égal à

$$\begin{aligned} 2^{p-q-1} \cdot m + 1 &= 2^{p-q-1}(2^q + m') + 1 = \\ &= 2^{p-1} + 2^{p-q-1} \cdot m' + 1, \end{aligned}$$

qui est — lui-même — du même ordre que n, d'où l'on aura

$$\frac{R}{2^p} \to 0.$$

Nous écrivons la partie principale de (14) sous la forme:

$$\frac{1}{2^{p-q}} \cdot \varepsilon_{m,1} + \frac{1}{2^{p-q-1}} \cdot \varepsilon_{m,2} + \cdots \frac{1}{2^2} \cdot \varepsilon_{m,p-q-1},$$

où

1) $\varepsilon_{m,\nu} \to 0.$

2) $\frac{1}{2^{p-q}} + \frac{1}{2^{p-q-1}} \cdots + \frac{1}{2^2} = \frac{1}{2}\left(1 - \left(\frac{1}{2}\right)^{p-q-1}\right) \to \frac{1}{2}.$

3) $\frac{1}{2^{p-\nu}} \to 0$ pour chaque valeur fixée de ν.

1), 2), 3) permet d'appliquer de nouveau le théorème de M. Toeplitz, lequel démontre la relation (12).

De ce résultat on déduit immédiatement le théorème: Soit la série Σu_n sommable $M(1)$, elle sera aussi sommable $M(r)$, $r > 1$
en posant $n = m^r$, $r > 1$.

Théorème 5. Soit la série Σu_n sommable $M(r)$ avec la somme u, elle sera aussi sommable $M(s)$, $s > r$, avec la même somme u.

1) Tout d'abord nous envisageons le cas $0 < r < s \leq 1$ et supposons comme toujours $u = 0$. Les indices m et p tendant vers l'infini de l'ordre r resp. s on aura

$$p = mq + p', \quad 0 < p' < m.$$

Posons

$$(15)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{u_{n+1} + \cdots u_{n+p}}{p} &= \frac{u_{n-1} + \cdots u_{n-m}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \\ &+ \frac{u_{n+m+1} + \cdots u_{n+2m}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \cdots \\ &+ \frac{u_{n+(q-1)m+1} + \cdots u_{n+qm}}{m} \cdot \frac{m}{p} + \frac{R}{p}. \end{aligned} \right.$$

Ici $\frac{R}{p} \to 0$ parce que le nombre des termes de R est $p' < m < p$. D'autre part la partie principale de (15) tend vers 0 d'après le théorème de M. TOEPLITZ; en effet dans chacun des produits $\frac{u_{n+1} + \ldots u_{n+m}}{m} \cdot \frac{m}{p}$ etc. le premier facteur tend vers 0, pendant que la somme

$$\frac{m}{p} + \frac{m}{p} + \ldots = \frac{mq}{p} \to 1.$$

2) D'après cela nous allons montrer le théorème sous la condition

$$1 < r < s < r^2.$$

En supposant de nouveau $u = 0$ et en écrivant $[x]$ pour le plus grand nombre entier qui est contenu en x on aura au sens de la définition de $M(r)$:

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \ldots s_{n+[n^r]}}{n^r} \to 0,$$

d'où nous allons démontrer la relation

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \ldots s_{n+[n^s]}}{n^s} \to 0.$$

Pour cela nous écrivons

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{s_{n+1} + \ldots s_{n+[n^s]}}{n^s} = \dfrac{s_{n+1} + \ldots s_{\left[n^{\frac{s}{r}}\right]}}{n^r} \cdot \dfrac{1}{n^{s-r}} + \\ \qquad + \dfrac{s_{\left[n^{\frac{s}{r}}\right]+1} + \ldots s_{n+[n^s]}}{\left(n^{\frac{s}{r}}\right)^r} \end{array} \right.$$

Dans la somme (16) chacun des deux termes tendra vers 0; en effet, le nombre des termes dans le numérateur du premier membre est

$$\left[n^{\frac{s}{r}}\right] - n < n^r$$

parce que $\frac{s}{r} < r$. Dans le second membre nous avons des termes du nombre

$$n + [n^s] - \left[n^{\frac{s}{r}}\right],$$

c'est-à-dire de l'ordre n^s, pendant que le premier index dans le numérateur est précisement $\left[n^{\frac{s}{r}}\right] + 1$, d'où l'on voit que le second membre tend aussi vers 0.

3) D'après cela le théorème peut être démontré facilement pour le cas général; en effet, si $r < 1$ le théorème est déjà démontré pour $s < 1$ et d'après le théorème 4 aussi pour $s > 1$; dans le cas $r = 1$ nous avons le théorème 4; enfin pour $r > 1$ nous formons la suite

$$s_1,\ s_2,\ s_3 \ldots$$

où

$$r < s_1 < r^2,\ s_1 < s_2 < s_1^2,\ s_2 < s_3 < s_3^2 \ldots,\ s_n \to \infty \text{ pour } n \to \infty,$$

le nombre s étant enfermé entre deux membres consécutifs de cette série, le théorème sera démontré pour chaque $s < r$.

Théorème 6. Les nombres r et t, $t > 0$, $0 < r < 1$, étant donnés, il existe une série Σu_n sommable au sens (C, t) et non sommable au sens $M(r)$.

(Il existe par exemple une série sommable (C, 0,0001) et non sommable $M(0{,}999)$, qui est spécialement préparée pour les valeurs 0,0001 et 0,999; la série sera sommable $M(1)$ parce qu'elle est sommable (C, 1)).

Pour démontrer ce résultat nous appliquons les notations usuelles dans la théorie de Cesàro en écrivant

$$(17) \qquad A_n^{(k)} = \binom{n+k}{k} = \frac{(n+k)\,(n+k-1)\ldots(k+1)}{n!},$$

$$(18) \qquad S_n^{(k)} = A_0^{(k)} u_n + A_1^{(k)} u_{n-1} + \ldots A_n^{(k)} u_0,$$

Σu_n étant sommable (C, t) avec la somme u, si pour $n \to \infty$ on a

$$\frac{S_n^{(t)}}{A_n^{(t)}} \to u. \tag{19}$$

Pour obtenir les relations entre les quantités s_0, s_1 ... et les $S_n^{(t)}$ nous partirons de l'équation, valable pour $|x|<1$:

$$\Sigma s_n x^n = (1-x)^t \Sigma S_n^{(t)} x^n = \Sigma A_n^{(-t-1)} x^n \cdot \Sigma S_n^{(t)} x^n \tag{20}$$

(voir par exemple C. S. 1, pag. 20),

d'où on aura

$$s_n = A_n^{(-t-1)} S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t-1)} S_1^{(t)} + \ldots A_0^{(-t-1)} S_n^{(t)}, \tag{21}$$

c'est-à-dire

$$\left\{\begin{aligned} s_0 &= A_0^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} \\ s_1 &= A_1^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} + A_0^{(-t-1)} \cdot S_1^{(t)} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ s_n &= A_n^{(-t-1)} \cdot S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t-1)} \cdot S_1^{(t)} + \ldots A_0^{(-t-1)} \cdot S_n^{(t)}. \end{aligned}\right. \tag{22}$$

Les dernières formules montrent comment de la suite $S_0^{(t)}$, $S_1^{(t)}$ ... on peut déterminer la série Σu_n. Par addition (voir C. S. 1, pag. 18 (8)) on obtient

$$s_0 + s_1 + \ldots s_n = A_n^{(-t)} S_0^{(t)} + A_{n-1}^{(-t)} S_1^{(t)} + \ldots A_0^{(-t)} S_n^{(t)}, \tag{23}$$

et encore

$$\left\{\begin{aligned} &s_0 + s_1 + \ldots s_{n+m} = \\ &= A_{n+m}^{(-t)} S_0^{(t)} + A_{n+m-1}^{(-t)} S_1^{(t)} + \ldots A_0^{(-t)} S_{n+m}^{(t)} \end{aligned}\right. \tag{24}$$

et par soustraction

$$\left\{\begin{aligned} &s_{n+1} + s_{n+2} + \ldots s_{n+m} = \\ &S_0^{(t)} \left(A_{n+m}^{(-t)} - A_n^{(-t)}\right) + \ldots S_n^{(t)} \left(A_m^{(-t)} - A_0^{(-t)}\right) \\ &+ A_{m-1}^{(-t)} S_{n-1}^{(t)} + \ldots A_0^{(-t)} \cdot S_{n-m}^{(t)}. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

En divisant par m nous aurons la formule qui sera fondamentale dans la suite:

$$
\begin{aligned}
&\frac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m} = \\
&\frac{S_0^{(t)}}{A_0^{(t)}}\cdot\frac{A_0^{(t)}\left(A_{n+m}^{(-t)}-A_n^{(-t)}\right)}{m}+\frac{S_1^{(t)}}{A_1^{(t)}}\cdot\frac{A_1^{(t)}\left(A_{n+m-1}^{(-t)}-A_{n-1}^{(-t)}\right)}{m}+\cdots \\
&\quad+\frac{S_n^{(t)}}{A_n^{(t)}}\cdot\frac{A_n^{(t)}\left(A_m^{(-t)}-A_0^{(-t)}\right)}{m}+\frac{S_{n+1}^{(t)}}{A_{n+1}^{(t)}}\cdot\frac{A_{n+1}^{(t)}\cdot A_{m-1}^{(-t)}}{m} \\
&\quad+\frac{S_{n+2}^{(t)}}{A_{n+2}^{(t)}}\cdot\frac{A_{n+2}^{(t)}A_{m-2}^{(-t)}}{m}+\cdots\frac{S_{n+m}^{(t)}}{A_{n+m}^{(t)}}\cdot\frac{A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m}\,.
\end{aligned}
\tag{26}
$$

Nous appliquons maintenant un théorème remarquable de M. Toeplitz (Über allgemeine lineare Mittelbildungen, Prace mat.-fiz. t. XXII; voir aussi: C. S. 1 Hjælpesætning II A); M. Toeplitz regarde des formes linéaires des variables s_1, s_2 ... où chacune des t_p contient un nombre limité des variables s:

$$
\begin{aligned}
t_1 &= a_{11}s_1+\cdots a_{1\,n_1}s_{n_1}\\
t_2 &= a_{21}s_1+\cdots a_{2\,n_2}s_{n_2}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots
\end{aligned}
\tag{27}
$$

les a_{ik} étant des nombres donnés. Le théorème mentionné est: Afin que pour chaque suite convergente s_1, s_2 ... la suite correspondante t_1, t_2 ... soit également convergente ayant la même limite:

$$\lim_{n\to\infty} t_n = \lim_{n\to\infty} s_n,$$

il est nécessaire et suffisant que ces trois conditions soient remplies:

1. $\lim\limits_{p\to\infty}\left(\sum\limits_{(q)} a_{pq}\right) = 1$
2. $\lim\limits_{p\to\infty} a_{pq} = 0$
3. $\sum\limits_{(q)} |a_{pq}| < M,$

M étant une constante indépendante de p. Nous posons maintenant dans les formules (27) pour les variables s les nombres

$$\frac{S_0^{(t)}}{A_0^{(t)}}, \quad \frac{S_1^{(t)}}{A_1^{(t)}}, \quad \dots$$

et allons constater que les conditions (1), (2), (3) sont remplies. Quant à la condition (1) il est nécessaire de considérer la somme:

$$(28)\left\{\begin{array}{l} \dfrac{A_0^{(t)}\left(A_{n+m}^{(-t)}-A_n^{(-t)}\right)}{m}+\dfrac{A_1^{(t)}\left(A_{n+m-1}^{(-t)}-A_{n-1}^{(-t)}\right)}{m}+\dots \\ +\dfrac{A_n^{(t)}\left(A_m^{(-t)}-A_0^{(-t)}\right)}{m}+\dfrac{A_{n+1}^{(t)}A_{m-1}^{(-t)}}{m}+\dfrac{A_{n+2}^{(t)}A_{m-2}^{(-t)}}{m}+\dots \\ +\dfrac{A_{n+m}^{(t)}A_0^{(-t)}}{m}=\dfrac{A_{n+m}^{(1)}-A_n^{(1)}}{m}= \end{array}\right.$$

$$\frac{n+m+1-(n+1)}{m}=1 \quad \text{(voir C. S. I, pag. 17 (7)).}$$

Pour remplir la condition (2) il est nécessaire d'avoir pour chaque valeur fixée de ν

$$(29) \qquad \frac{A_\nu^{(t)}\left(A_{n+m-\nu}^{(-t)}-A_{n-\nu}^{(-t)}\right)}{m}\to 0;$$

(29) est valable indépendamment de m, parce que $A_n^{(r)}$ est de l'ordre r et

$$(n+m-\nu)^{-t}\to 0, \quad (n-\nu)^{-t}\to 0.$$

Pour la condition (3) on peut remarquer que pour $0<t<1$ tous les nombres A sont positifs, tandis que les nombres

$$A_{n+m}^{(-t)}-A_n^{(-t)}, \quad A_{n+m-1}^{(-t)}-A_{n-1}^{(-t)}, \quad \dots \quad A_m^{(-t)}-A_0^{(-t)}$$

sont négatifs (voir C. S. I, pag. 18); par cela on a pour la somme des valeurs absolues des termes dans (28):

$$(30)\quad \begin{cases} \dfrac{A_0^{(t)}\left(A_n^{(-t)} - A_{n+m}^{(-t)}\right)}{m} + \dfrac{A_1^{(t)}\left(A_{n-1}^{(-t)} - A_{n+m-1}^{(-t)}\right)}{m} + \cdots \\ + \dfrac{A_n^{(t)}\left(A_0^{(-t)} - A_m^{(-t)}\right)}{m} + \dfrac{A_{n-1}^{(t)} A_{m-1}^{(-t)}}{m} + \dfrac{A_{n-2}^{(t)} A_{m-2}^{(-t)}}{m} + \cdots \\ + \dfrac{A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m} = -1 + 2\,\dfrac{A_{n+1}^{(t)} A_{m-1}^{(-t)} + \cdots A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m} \end{cases}$$

(en appliquant (28) elle-même). La question est ainsi réduite à savoir si la somme des termes positifs

$$(31)\qquad \frac{A_{n+1}^{(t)} A_{m-1}^{(-t)} + \cdots A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m}$$

reste inférieure à un nombre fixe M (indépendant de m, n); on voit immédiatement que le moindre terme dans (31) est le premier, et ce terme est pour $n \to \infty$ de la grandeur $n^t \cdot m^{-t} = \left(\frac{n}{m}\right)^t$, c'est-à-dire, ce terme tend vers l'infini aussitôt que m tend vers l'infini d'un ordre inférieur à n. Alors il existe une série sommable (C, t), mais pour laquelle la quantité

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m}$$

diverge, quand $m \to \infty$ de l'ordre donné r, $0 < r < 1$. Le théorème est donc démontré.

On démontre de la même manière qu'il existe une série sommable au sens (C, t), $1 < t < 2$, par exemple sommable (C, 1,0001), qui n'est pas sommable $M(r)$ pour une valeur r donnée d'avance, par exemple qui n'est pas sommable $M(1000000)$. En effet tous les termes de (28) sont négatifs excepté le dernier

$$\frac{A_{n+m}^{(t)} A_0^{(-t)}}{m} = \frac{A_{n+m}^{(t)}}{m},$$

c'est-à-dire que la somme des valeurs absolues des termes est

$$-1+2\,\frac{A^{(l)}_{n+m}}{m},$$

où

$$\frac{A^{(l)}_{n+m}}{m}\to\infty$$

pour chaque suite des valeurs m, qui tend vers l'infini.

Théorème 7. Σu_n étant sommable $M(r)$, si on a

$$|u_n|<\frac{k}{n^r},$$

le constant k étant >0, la série sera aussi convergente.

Pour démontrer ce théorème nous allons déduire une relation simple entre les s_n et les fractions

$$\frac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m}$$

valable pour les séries du caractère $|u_n|<\frac{k}{n^r}$. On trouve successivement:

$$s_n-\frac{k}{n^r}<s_{n+1}<s_n+\frac{k}{n^r}$$

$$s_n-\frac{2k}{n^r}<s_{n-2}<s_n+\frac{2k}{n^r}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$s_n-\frac{mk}{n^r}<s_{n+m}<s_n+\frac{mk}{n^r}$$

d'où par addition

$$ms_n-\frac{k}{n^r}\cdot\frac{m(m+1)}{2}<s_{n+1}+\cdots s_{n+m}<ms_n+\frac{k}{n^r}\,\frac{m(m+1)}{2}$$

ou

$$(32)'\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m} - \dfrac{k}{2}\dfrac{m+1}{n^r} < s_n \\ < \dfrac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m} + \dfrac{k}{2}\cdot\dfrac{m+1}{n^r}. \end{array} \right.$$

Le nombre $\varepsilon > 0$ étant donné nous allons former une suite des valeurs m pour laquelle

$$\frac{k}{2}\cdot\frac{m+1}{n^r} > \varepsilon$$

c'est-à-dire

$$\frac{m}{n^r} > \frac{2\varepsilon}{k}.$$

Au sens de $M(r)$ nous aurons

$$\frac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m} \to u,$$

c'est-à-dire que s_n se trouve pour des grandes valeurs de n entre $u-2\varepsilon$ et $u+2\varepsilon$, ce qu'il fallait démontrer.

Pour $r = 1$ nous aurons spécialement:

Σu_n étant sommable $M(1)$ et encore $|u_n| < \dfrac{k}{n}$, Σu_n sera convergente.

En remarquant qu'on déduit de la sommabilité $M(1)$ la sommabilité (C, 1), on voit que le théorème (7) donne pour $r = 1$ un théorème bien connu de M. Hardy (voir C. S. I, Théorème VI).

§ 2. La sommabilité $M(r)$ des séries de Fourier.

Comme le premier exemple nous considérons la série de Fourier en démontrant le théorème suivant:

Théorème 8. La série de Fourier d'une fonction bornée et intégrable $f(x)$, $0 \leq x \leq 2\pi$, est sommable $M(1)$ ayant la somme $\frac{1}{2}\{f(x+)+f(x-)\}$.

La série de Fourier d'une fonction bornée et intégrable $f(x)$, $0 \leqq x \leqq 2\pi$, a les coefficients:

$$a_n = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(u)\,\cos nu\,du,\quad n = 0,\ 1,\ 2\ldots$$

$$b_n = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(u)\,\sin nu\,du,\quad n = 1,\ 2\ldots$$

Cette série est d'après M. Fejér sommable (C, 1) et de plus d'après M. Riesz et M. Chapman sommable (C,ε), $\varepsilon > 0$; on déduit du théorème 3 que la série sera aussi sommable $M(1)$, c'est-à-dire qu'on a pour $n \to \infty$

$$(33)\quad \frac{s_{n-1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m} \to \tfrac{1}{2}\{f(x+) + f(x-)\},$$
$$kn < m < Kn.$$

Il vaut la peine d'ajouter une démonstration directe de ce théorème en cherchant une expression de la somme par une intégrale.

Parlons de la formule bien connue (C. S. II, pag. 12):

$$s_n = \frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} f(u)\,\frac{\cos n\,(u-x) - \cos\,(n+1)\,(u-x)}{2\,(1-\cos\,(u-x))}\,du,$$

d'où l'on a

$$\frac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m} =$$

$$= \frac{1}{\pi m}\int_0^{2\pi} f(u)\,\frac{\cos(n+1)(u-x) - \cos(n+m+1)(u-x)}{2\,(1-\cos\,(u-x))}\,du.$$

ce qu'on peut réduire par les méthodes usuelles à (voir C. S. II, pag. 18)

$$(34)\quad \begin{cases} \dfrac{s_{n+1} + s_{n+2} + \cdots s_{n+m}}{m} = \\ = \dfrac{1}{\pi m}\displaystyle\int_0^{\frac{\pi}{2}} \{f(x+2\alpha) + f(x-2\alpha)\}\,\frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2\alpha}\,d\alpha. \end{cases}$$

Pour $f(x) = 1$ on aura spécialement

$$1 = \frac{1}{\pi m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \cdot \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2\alpha}\, d\alpha$$

et enfin par soustraction

$$(35)\quad \left\{\begin{aligned} &\frac{s_{n+1}+s_{n+2}+\cdots s_{n+m}}{m} - \tfrac{1}{2}\{f(x+)+f(x-)\} \\ &= \frac{1}{\pi m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \{f(x+2\alpha)+f(x-2\alpha)-f(x+)-f(x-)\} \\ &\qquad \cdot \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2\alpha}\, d\alpha. \end{aligned}\right.$$

Ce que nous voulons démontrer sans appliquer la théorie, c'est que la somme (35) tendra vers 0 pour $n \to \infty$; avant effectuer cette démonstration je me permet de faire quelques remarques.

1) Dans la théorie classique des séries de Fourier Dirichlet envisage l'intégrale

$$(36)\quad \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin(2n+1)\alpha}{\sin\alpha}\, d\alpha = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin(2n+1)\alpha \cdot \sin\alpha}{\sin^2\alpha}\, d\alpha$$

et démontre que cette intégrale tend vers 0 avec $n \to \infty$, $\varphi(\alpha)$ étant une fonction monotone, $\varphi(0) = 0$.

2) Dans la théorie de sommabilité des séries de Fourier M. Fejér envisage l'intégrale analogue

$$(37)\quad \frac{1}{n}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \frac{\sin^2 n\alpha}{\sin^2\alpha}\, d\alpha;$$

cette intégrale tend vers 0 pour $n \to \infty$, $\varphi(\alpha)$ étant une fonction intégrable, $\varphi(\alpha) \to 0$ pour $0 \leftarrow \alpha$. M. Fejér ajoute lui-même la remarque suivante (Untersuchungen über Fourier'sche Reihen, Mathematische Annalen 58, pag. 54): »Von diesen beiden Integralen ((36), (37)) hat (37) den ein-

facheren Charakter. Während nämlich im Dirichlet'schen Integrale neben φ der Faktor $\frac{\sin(2n+1)\alpha}{\sin\alpha}$ steht — bei dem die Anzahl der Zeichenwechsel mit n unbegrenzt wächst — tritt im Integrale (37) neben φ der niemals negative Faktor $\frac{\sin^2 n\alpha}{\sin^2\alpha}$ auf. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass man bei der Bestimmung des Grenzwertes (37) im wesentlichen mit dem ersten Integralmittelwertes auskommen kann, während die Grenzbestimmung (36) die Anwendung des tiefer liegenden Zweiten benötigt.« Mais bien que le facteur $\frac{\sin 2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2\alpha}$ de $\varphi(\alpha) = f(x+2\alpha) - f(x+) + f(x-2\alpha) - f(x-)$ dans l'équation (35) change son signe une infinité de fois, n tendant vers l'infini, on peut démontrer en appliquant seulement le premier théorème de la moyenne du calcul intégral que l'intégrale (35) $\to 0$ pour $n \to \infty$ pour chaque fonction $f(x)$ supposée seulement intégrable. Ce qui est principal pour la convergence n'est pas le signe du facteur sous le signe d'intégration dans (37), mais le facteur $\frac{1}{n}$ en dehors de l'intégrale.

Les intégrales (35) et (37) sont toutes les deux du même type:

$$(38)\qquad \frac{1}{m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha)\,\frac{\sin(an+bm+c)\alpha\cdot\sin(a_1 n+b_1 m+c_1)\alpha}{\sin^2\alpha}\,d\alpha,$$

où (a, b, c), (a_1, b_1, c_1) sont 2 triples des constantes, a, b, a_1, b_1 sont positifs, $\varphi(\alpha) \to 0$ pour $0 \leftarrow \alpha$, $n \to \infty$ et $m \to \infty$ du même ordre que n. Nous démontrons que l'intégrale (38) tend vers 0. Pour cela nous divisons le champ de l'intégration en (38) en écrivant:

$$(39)\qquad \frac{1}{m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{m}\int_0^{n-p} + \frac{1}{m}\int_{n-p}^{n-q} + \frac{1}{m}\int_{n-q}^{\frac{\pi}{2}},$$

où $p > q$; soit g la borne supérieure de $|\varphi(x)|$ dans l'intervalle $0 < x < n^{-q}$ et G la borne supérieure de $|\varphi(x)|$ dans l'intervalle $0 < x < \frac{\pi}{2}$. Tout d'abord nous remplaçons dans la fraction de (38) le dénominateur $\sin^2\alpha$ par α^2; au sens de l'inégalité

$$\frac{1}{\sin^2\alpha} - \frac{1}{\alpha^2} < 1$$

nous aurons

$$(40)\quad \left| \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \cdot \sin(an + bm + c)\alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1)\alpha \cdot \left(\frac{1}{\sin^2\alpha} - \frac{1}{\alpha^2}\right) d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \frac{\pi}{2}.$$

Pour les 3 intégrales de (39) nous aurons les inégalités:

$$(41)\quad \left| \frac{1}{m} \int_0^{n^{-p}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c)\alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1)\alpha}{\alpha^2} \right| < \frac{1}{m \cdot n^p} \cdot g\,|an + bm + c|\,|a_1 n + b_1 m + c_1|,$$

$$(42)\quad \left| \frac{1}{m} \int_{n^{-q}}^{n^{-p}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c)\alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1)\alpha}{\alpha^2} d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot g\,(n^p - n^q),$$

$$(43)\quad \left| \frac{1}{m} \int_{n^{-q}}^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c)\alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1)\alpha}{\alpha^2} \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \left(n^q - \frac{2}{\pi}\right).$$

Les dernières 4 inégalités donnent enfin:

$$(44)\quad \left| \frac{1}{m} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(an + bm + c)\alpha \cdot \sin(a_1 n + b_1 m + c_1)\alpha}{\sin^2\alpha} d\alpha \right| < \frac{1}{m} \cdot G \cdot \left(\frac{\pi}{2} - \frac{2}{\pi}\right) + G \cdot \frac{n^q}{m} + g \cdot \frac{(an + bm + c)(a_1 n + b_1 m + c_1)}{m \cdot n^p} + g \cdot \frac{n^p - n^q}{m},$$

d'où l'on voit que l'intégrale (38) tend vers 0 si m tend vers l'infini d'un ordre $p \geqq 1$.

Théorème 9. Soit $f(x)$ une fonction bornée et intégrable pour $0 \leqq x \leqq 2\pi$, et soit g le plus grand des deux nombres:

$$\text{borne supérieure de } |f(x+2\alpha) - f(x+)|,$$
$$\text{borne supérieure de } |f(x-2\alpha) - f(x-)|,$$
$$0 < \alpha < n^{-r},\ 0 < r < 1$$

si l'on a pour $n \to \infty$

$$g \cdot n^{1-r} \to 0,$$

la série de Fourier pour $f(x)$ sera sommable $M(r)$ avec la somme $\frac{1}{2}\{f(x+) + f(x-)\}$.

Nous appliquons de nouveau la formule (35)

$$(35)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{s_{n-1} + s_{n-2} + \cdots s_{n-m}}{m} - \tfrac{1}{2}\{f(x+) + f(x-)\} \\ &\quad = \frac{1}{\pi}\frac{1}{m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\sin^2 \alpha}\, d\alpha \end{aligned} \right.$$

où

$$\varphi(\alpha) = f(x+2\alpha) - f(x+) + f(x-2\alpha) - f(x-)$$

et

$$kn^r < m < Kn^r.$$

Dans le dénominateur nous remplaçons comme ci-dessus $\sin^2 \alpha$ par α^2, ce qui conduit à l'intégrale

$$(45)\quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{m}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \varphi(\alpha) \frac{\sin(2n+m+2)\alpha \cdot \sin m\alpha}{\alpha^2}\, d\alpha = \\ &\quad = \frac{1}{m}\int_0^{n-1} + \frac{1}{m}\int_{n-1}^{n-r} + \frac{1}{m}\int_{n-r}^{n-q} + \frac{1}{m}\int_{n-q}^{\frac{\pi}{2}}, \\ &\quad 1 > r > q. \end{aligned} \right.$$

Les première, troisième et quatrième parties de (45) tendent vers 0 avec $n \to \infty$ indépendamment de la supposition $g \cdot n^{1-r} \to 0$. En effet:

1) $$\left|\frac{1}{m}\int_{0}^{n-1}\right| < \frac{1}{m}\cdot 2g\cdot\frac{(2n-m+2)m}{n} \to 0,$$

3) $$\left|\frac{1}{m}\int_{n-r}^{n-q}\right| < \frac{1}{m}\cdot 2g'\cdot(n^r - n^q) \to 0$$

(g' est le nombre correspondant à g pour l'intervalle $0<\alpha<n^{-q}$)

4) $$\left|\frac{1}{m}\int_{n-q}^{\frac{\pi}{2}}\right| < \frac{1}{m}\cdot 4G\cdot\left(n^q - \frac{2}{\pi}\right) \to 0$$

(G est la borne supérieure de $f(x)$ dans l'intervalle $0<x\leq 2\pi$).

Pour la deuxième partie de (45) nous pouvons écrire

2) $$\left|\frac{1}{m}\int_{n-1}^{n-r}\right| < \frac{1}{m}\cdot 2g\cdot(n-n^r),$$

et cette partie tend vers 0 au sens de la supposition spéciale $g\cdot n^{1-r}\to 0$.

Théorème 10. Soit $f(x)$ une fonction remplissant les conditions du théorème (9), dont les constantes de Fourier a_n et b_n sont de la grandeur

$$|a_n| < \frac{k}{n^r}, \quad |b_n| < \frac{k}{n^r} \quad (k>0 \text{ constant}, \ 0<r<1),$$

alors la série de Fourier de $f(x)$ sera convergente dans le point x.

Ce qui est une conséquence des théorèmes (7) et (9).

§ 3. La sommabilité $M(r)$ des séries de Dirichlet.

Lemme. Introduisons pour la série Σu_n les notations:

$$s_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} u_i, \quad s_n^{(1)} = \sum_{i=1}^{n} s_i^{(0)},$$

et supposons que la quantité $\left|\frac{s_n^{(1)}}{n^r}\right|$, $r \geqq 1$, reste inférieure à un nombre donné C; soit de plus

$$\alpha_1,\ \alpha_2,\ \alpha_3 \ldots$$

une suite qui remplit les conditions:

$n^{r-s}\cdot\alpha_n \to 0$; $\Sigma n^{r-s}\,|\Delta\alpha_n$ converge; $\Sigma n^r\ \Delta^2\alpha_n|$ converge, $(0<s<1)$, $(\Delta\alpha_n = \alpha_n - \alpha_{n+1},\ \Delta^2\alpha_n = \Delta\alpha_n - \Delta\alpha_{n+1})$;

alors la série $\Sigma\alpha_n u_n$ sera sommable $M(s)$.

Cette lemme est formée comme l'analogue d'un théorème de la théorie de sommabilité des séries de DIRICHLET (voir HARALD BOHR, Bidrag til de DIRICHLET'ske Rækkers Theori, dissertation, pag. 61; C. S. III, pag. 11). Pour démontrer la lemme nous posons comme l. c.:

$$s_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} u_i;\ s_n^{(1)} = \sum_{i=1}^{n} s_i^0;\ t_n^{(0)} = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i u_i;\ t_n^{(1)} = \sum_{i=1}^{n} t_i^0.$$

On trouve par sommation partielle (l. c. pag. 12):

$$(46)\quad t_n^{(1)} = s_n^{(1)}\alpha_n + 2\sum_{i=1}^{n-1} s_i^{(1)}\Delta\alpha_i + \sum_{i=1}^{n-2} s_i^{(1)}(n-i+1)\,\Delta^2\alpha_i$$

d'où

$$(47)\quad t_{n+m}^{(1)} = s_{n+m}^{(1)}\alpha_{n+m} + 2\sum_{i=1}^{n+m-1} s_i^{(1)}\Delta\alpha_i + \sum_{i=1}^{n+m-2} s_i^{(1)}(n+m-i+1)\cdot\Delta^2\alpha_i.$$

Par soustraction et division par m (de l'ordre s) nous aurons

$$(48)\quad \frac{t_{n+m}^{(1)} - t_n^{(1)}}{m} = \frac{s_{n+m}^{(1)}\alpha_{n+m} - s_n^{(1)}\alpha_n}{m} + 2\sum_{i=n}^{n+m-1}\frac{s_i^{(1)}}{m}\Delta\alpha_i - \sum_{i=n-1}^{n+m-2}\frac{s_i^{(1)}}{m}(i-1-n)\cdot\Delta^2\alpha_i + \sum_{i=1}^{n+m-2} s_i^{(1)}\Delta^2\alpha_i.$$

Considérons premièrement la fraction $\frac{s^{(1)}_{n+m}\cdot\alpha_{n+m}}{m}$, laquelle est égale au produit

$$\frac{s^{(1)}_{n+m}}{m}\cdot\alpha_{n+m}=\frac{s^{(1)}_{n+m}}{(n+m)^r}\cdot\frac{(n+m)^s}{n^s}\cdot\frac{n^s}{m}\Big\{(n+m)^{r-s}\cdot\alpha_{n+m}\Big\}; \tag{49}$$

dans ce produit les trois premiers facteurs restent bornés, pendant que le quatrième tend vers 0. De la même manière on trouve aussi $\frac{s^{(1)}_n\cdot\alpha_n}{m}\to 0$. — Ensuite nous considérons la quantité

$$\sum_{i=n}^{n+m-1}\frac{s^{(1)}_i}{m}\Delta\alpha_i=\sum_{i=n}^{n+m-1}\frac{s^{(1)}_i}{i^r}\cdot i^{r-s}\Delta\alpha_i\left(\frac{i}{n+m-1}\right)^s\cdot\frac{(n+m-1)^s}{n^s}\cdot\frac{n^s}{m}, \tag{50}$$

où $\sum\frac{s^{(1)}_i}{i^r}\cdot i^{r-s}\cdot\Delta\alpha_i$ est une série absolument convergente dans laquelle le »reste« $\sum_{i=n}^{n+m-1}\frac{s^{(1)}_i}{i^r}\cdot i^{r-s}\cdot\Delta\alpha_i\to 0$ pour $n\to\infty$; $\left(\frac{i}{n+m-1}\right)^s$ reste <1, $\frac{(n+m-1)^s}{n^s}\to 1$, $\frac{n^s}{m}$ est borné, d'où l'on déduit que $\sum_{i=n}^{n+m-1}\frac{s^{(1)}_i}{m}\cdot\Delta\alpha_i\to 0$. — Quant à la quantité $\sum_{i=n-1}^{n+m-2}s^{(1)}_i\Delta^2\alpha_i\frac{i-1-n}{m}$ la série $\sum s^{(1)}_i\cdot\Delta^2\alpha_i$ est absolument convergente, c'est-à-dire le »reste« $\sum_{i=n-1}^{n+m-2}s^{(1)}_i\Delta^2\alpha_i\to 0$; $\frac{i-1-n}{m}$ reste <1; alors nous aurons

$$\sum_{i=n-1}^{n+m-2}s^{(1)}_i\Delta^2\alpha_i\frac{i-1-n}{m}\to 0.$$

Enfin nous trouvons

$$\frac{t^{(1)}_{n+m}-t^{(1)}_n}{m}\to\sum s^{(1)}_i\Delta^2\alpha_i. \tag{51}$$

La démonstration précédente est aussi valable pour $s = 1$, $r > 1$; mais dans ce cas spécial le théorème se confond avec un théorème de M. Bohr. En effet, supposons $\frac{s_n^{(1)}}{n^r}$ borné ($r > 1$), et la suite

$$\alpha_1, \alpha_2 \ldots$$

remplissant les conditions

$$n^{r-1} \cdot \alpha_n \to 0, \quad \Sigma n^{r-1} |\Delta \alpha_n| \text{ et } \Sigma n^r |\Delta^2 \alpha_n| \text{ convergentes,}$$

alors la série $\Sigma \alpha_n u_n$ est sommable (C, 1) (voir la dissertation de M. Bohr, § 5 ou C. S. III, pag. 12, où la démonstration reste valable sous les conditions nommées plus haut).

Théorème 11. Soit pour la série de Dirichlet $\sum \frac{a_n}{n^z}$ dans le point $z_0 = x_0 + iy$ la quantité $\left| \frac{s_n^{(1)}}{n^r} \right|$ bornée, $r \geqq 1$, la série sera sommable $M(s)$ pour $x > x_0 + r - s$.

Nous posons

$$\frac{a_n}{n^{z_0}} = u_n, \quad \frac{a_n}{n^z} = u_n \alpha_n, \quad \alpha_n = \frac{1}{n^{z-z_0}}.$$

On trouve alors (l. c. pag. 15 et 19)

$$|\Delta \alpha_n| < |z - z_0| \frac{1}{n^{x-x_0+1}}$$

et

$$|\Delta^2 \alpha_n| < |z - z_0| \, |z - z_0 + 1| \cdot \frac{1}{n^{x-x_0+2}},$$

enfin

$$n^{r-s} \alpha_n = \frac{1}{n^{z-z_0-r+s}},$$

$$n^{r-s} |\Delta \alpha_n| < \frac{|z - z_0|}{n^{x-x_0+1-r+s}},$$

$$n^r |\Delta^2 \alpha_n| < \frac{|z - z_0| \, |z - z_0 + 1|}{n^{x-x_0-r+2}}.$$

On voit immédiatement que les conditions du théorème sont remplies pour $x > x_0 + r - s$.

La valeur de ce théorème consiste dans la possibilité de déterminer une série divergente et sommable $M(s)$ pour la valeur arbitraire s, $0 < s < 1$. Considérons le théorème pour le cas $r = 1$, c'est-à-dire $\frac{s_n^{(1)}}{n}$ borné, alors on aura

$$x_0 = \lambda_1,$$

λ_1 étant la première abscisse de sommabilité; soit de plus l'abscisse de convergence

$$\lambda_0 = \lambda_1 + 1.$$

Alors dans un point quelconque $x + iy$ où $x > \lambda_0 - s$ la série sera sommable $M(s)$.

Færdig fra Trykkeriet d. 31. Juli 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 9.

ON THE APPLICABILITY OF THE GAS LAWS TO STRONG ELECTROLYTES. II.

BY

J. N. BRØNSTED

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1920

1. Introduction.

In some previous papers[1] it was shown that the laws governing the behaviour of strong electrolytes in solutions are highly simplified if in stead of water a strong solution of another electrolyte is employed as solvent. Determinations of solubilities of allotropic salts and measurements of electromotive forces have made it likely, that the simple gas laws hold good for ions or salts when dissolved in other salt solutions the concentration of which is large when compared with the concentration of the dissolved ion or the dissolved salt.

These results are also expressible by means of the conception of the activity coefficient by stating that the quantity defined as the stoichiometric activity coefficient[2] of the dissolved salt or ion keeps a constant value with changing concentration. Whether based upon the ordinary view of equilibrium occurring between ions and undissociated molecules or on the modern theory of complete electrolytic dissociation[3], an explanation of the phenomenon must involve the assumption of constancy of the true activity coefficient of the ion which changes in concentration.

[1] D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter [7] **12**, 241 (1914) Meddel. från k. Vet. Akad.'s Nobelinstitut **5**, Nr. 25 (1919).

[2] D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Mathem. fys. Meddel. **2**, Nr. 10 (1919). Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

[3] S. R. Milner, Phil. Mag. [6] **23**, 553 (1912), **25**, 742 (1913).
N. Bjerrum, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321 (1918).
I. C. Ghosh, Journ. Chem. Soc. **113**, 449, 627, 707, 790 (1918).

On the question of complete or incomplete dissociation of strong electrolytes our results therefore will throw no light in dealing with solvents and solutes of similar ionic type. As will be shown in the following, however, valuable evidence regarding this point may be furnished by using solvents and solutes of different type.

The present investigation was made partly for the purpose of extending the results in the foregoing papers, and partly by employment of salts of different type as solvent and solute to procure information of the question of complete or incomplete dissociation.

2. Experimental method. The streaming electrode.

The electrometric method used in the previous measurements proved very suitable in the new experiments especially when a modification in the practical construction of the galvanic cell was introduced.

The principal feature of this modification consists in making the electrolytic solution flow through the solid electrode, this being present in the electrode vessel in the shape of a fine powder.

A silver-silver chloride electrode constructed according to this principle is shown in Fig. 1. The solution was allowed to run from the reservoir shown at the top of the figure through a capillary tube, then passing in succession through a plug of cotton wool (a), a layer of pure silver chloride (b), a mixture of silver chloride and powdered metallic silver (c) and a second plug of cotten (d). Thence it flowed through a rubber tube connecting the electrode tube with a T-tube, and finally was led away.

The mixture of silver chloride and silver powder (c) was pressed around a platinum wire sealed in the wall of

the glass tube and forming one pole of the cell. The silver powder forming the metallic electrode was produced by reduction of a silver nitrate solution by ferrous sulphate, which yields the metal as the fine crystalline and homogeneous precipitate.

Combining this electrode through the T-Tube with another electrode of exactly the same construction we get a galvanic cell which has marked advantages. Of these the chief are as follows: The solid electrode, consisting in this case of silver and silver chloride mixture is deprived of all soluble impurities in the vessel itself by the washing action of the solution streaming slowly through the porous electrode. The washing must be continued until quite constant values of the potential are obtained. Further the method affords the great advantage, that we are able to change very easily from one solution to another without any alteration of the solid electrode. All the measurements mentioned in the following are thus carried out using the same two cells for all of the solutions. The values furnished in this way are very thoroughly controlled by starting with the same solution in both electrodes, the electromotive force in this case proving to be zero. The solution in one of the electrodes is then changed and the potential measured. Finally the two solutions in the electrodes are interchanged and the same electromotive forces in the opposite direction must be obtained if the cell functions satisfactorily.

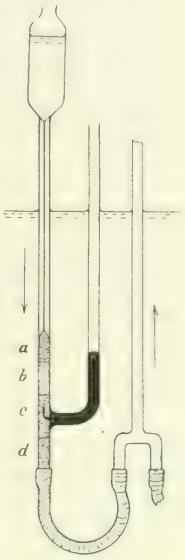


Fig. 1.
The streaming electrode.

The speed of the streaming solution depends upon the

tightness of the cotten plug and the compressed powders and upon the difference between the position of the level in the reservoir and the surface of the outflowing solution. The latter being changeable by simple means, we are able to impart to the liquid a velocity convenient for the particular experiment or, if required, bring the flow to a standstill. The readings were always made with stationary liquids.

The results obtained with these cells fulfilled expectation. Indications, however, were found that air contained in the solutions may appreciably influence the potential even when using as electrode a metal as difficultly oxidizable as silver. It was known from experiments of Bodländer[1] that oxygen exerts a very strong effect on the silver-silver iodide electrode, and experiments in this laboratory, using small concentrations of the iodide showed that the oxygen is nearly entirely used up in contact with the electrode. Also with less oxidizable electrodes the possibility of a similar effect ought to be allowed for, and further investigation in this direction has been initiated.

As an important advantage caused by the nature of the problem before us we may finally include the smallness of the liquid-liquid potential. This in most cases has been negligible but when necessary it has been calculated by means of the Henderson formula[2] and a corresponding small correction introduced in the figures observed.

3. The solvents and the solubility of silver chloride therein.

The solutions serving as solvents in the cells were potassium nitrate, sodium nitrate and magnesium sulphate

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 197 (1904).

[2] Zeitschr. f. physikal. Chemie **59**, 118 (1907), **63**, 325 (1908).

all of the concentration 2 mol. and magnesium sulphate, 1 mol. These solvents were mixed with chlorides or silver salts of equal concentration. Since we have to determine the interdependance between potential and concentration of Cl^- or Ag^+ in these solutions the chlorine content, if any, had to be carefully determined. The solutions of KNO_3 and $MgSO_4$ were made with recrystallized salts and showed no reaction on addition of silver nitrate. For the $NaNO_3$ solution was employed a more impure preparation and in this case a considerable amount of chlorine was present. In all cases the chlorine concentration of the solvent was determined electrometrically by measuring cells of the type

$$\text{Ag} \,.\, \text{Ag Cl} \;\Big|\; \text{Solvent (n)} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent (n-c)}\\ \text{chloride (c)}\end{matrix} \;\Big|\; \text{Ag Cl} \,.\, \text{Ag} \qquad (1)$$

n representing the total equivalent concentration of the solution and c the concentration of the chlorine added. For the calculation of the chlorine concentration x of the solvent the simple gas laws were applied:

$$\pi = 0.0581 \log \frac{c}{x} \qquad (1)$$

due regard being payed to the content of chlorine caused by the solubility of Ag Cl.

As this largely depends on the concentration and nature of the solvent employed it was necessary to determine it beforehand by means of cells of the type:

$$\text{Ag} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent (n}-c_1)\\ \text{silver salt } (c_1)\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent (n}-c_2)\\ \text{chloride } (c_2)\end{matrix} \;\Big|\; \text{Ag Cl} \,.\, \text{Ag} \qquad (2)$$

furnishing the electromotive force

$$\pi = 0{,}0581 \log \frac{c_1 c_2}{s^2} \qquad (2)$$

where s stands for the solubility of silver chloride in the pure solvent concerned.

The results found in this way for 2 mol. solutions of KNO_3 and $MgSO_4$ are given in the following tables where by c are denoted equivalent concentrations:

Table I. Solubility of AgCl in KNO_3 solution, 2 mol. at 20°.

c_{KCl}	c_{AgNO_3}	π	s
0,025	0,05	0,3705	$2{,}29 \cdot 10^{-5}$
0,05	0,025	0,3702	2,30 —
0,02	0,02	0,3413	2,31 —
		Mean...	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$

Table II. Solubility of AgCl in $MgSO_4$ solution, 2 mol. at 20°.

c_{MgCl_2}	$c_{Ag_2SO_4}$	π	s
0,016	0,016	0,3336	$2{,}153 \cdot 10^{-5}$
0,016	0,040	0,3567	$2{,}156 \cdot 10^{-5}$
		Mean...	$2{,}15 \cdot 10^{-5}$

These values for s are much greater than those given in the literature[1] for the solubility in pure water. According to the determinations of Kohlrausch and Böttger the value $s = 1.1 \cdot 10^{-5}$ may be adopted, only half of the value found when using the solvents above. There is, however, nothing unfamiliar in this phenomenon since as a rule solubilities in water are strongly increased when other heteroionic salts are added to the solvent. We should rather expect the previous electrometric measurements of Goodwin and Thiel to yield data more deviating from

[1] S. f. inst. the article Silber in Abegg und Auerbachs Handbuch der anorganischen Chemie.

those found by the conductance method than is really the case.

The measurements according to the scheme (1) for testing the solvent gave the following result at 20°.

Table III.

System	n	c	π	x	s_0	x_0
KNO_3+KCl	2	0,01	0,155	0,000021	0,000023	0
$NaNO_3+NaCl$[1]	2	0,01	0,1135	0,000113	0,000018	0,000110
$MgSO_4+MgCl_2$[2]	2	0,02	0,149	0,000054	0,000017	0,000049
$MgSO_4+MgCl_2$	4	0,01	0,155	0,000021	0,0000215	0

x is the Cl^--concentration calculated by formula (1) and consequently including the clorine from the dissolution of AgCl. In the last column are given the corrected values x_0. These show that the two solvents KNO_3,2n and $MgSO_4$,4n are practically free from chlorine while especially in the $NaNO_3$-solution a considerable amount of chlorine is present.

4. The results.

As appearing from the foregoing the type of cells used for the activity measurements was:

$$\mathrm{Ag\cdot AgCl} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent}\,(n-c_1)\\ \text{chloride}\;(c_1)\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent}\,(n-c_2)\\ \text{chloride}\;(c_2)\end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{AgCl\cdot Ag} \qquad (3)$$

and:

$$\mathrm{Ag} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent}\,(n-c_1)\\ \text{silver salt}\,(c_1)\end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix}\text{solvent}\,(n-c_2)\\ \text{silver salt}\,(c_2)\end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{Ag} \qquad (4)$$

for determination with chlorine ions and silver ions respec-

[1] The value of s_0 is computed from the corresponding figure for the K-system and the solubility ratio ${}^{S}KNO_3 / {}^{S}NaNO_3$ known from unpublished measurements.

[2] The value of s_0 is computed from the corresponding figure for $MgSO_4$ 4n and the general shape of the solubility curve for uni-univalent salts.

tively, while the theoretical calculation of the electromotive, force was undertaken according to the equation:

$$\pi = 0{,}0581 \log \frac{c_1}{c_2} \qquad (3)$$

valid for $t = 20°$, the temperature of all the experiments.

a) Potassium nitrate as solvent, $n = 2$. The first measurements were made with mixtures of KNO_3 and KCl. The results are given in table IV where π_l indicates the liquid-liquid potential calculated according to Henderson's formula:

Table IV. $KNO_3 + KCl$, $n = 2$.

c_1	c_2	π obs	π_l	π cor	π cal
0,20	0,10	0,01744	+0,00004	0,0175	0,0175
0,10	0,05	1757	2	176	175
0,05	0,025	1746	1	175	175

The nearly complete agreement between π_{cor} and π_{cal} shows the gas laws to hold in this system up to solutions as strong as 0,2 n.

In a second series of measurements mixtures of KNO_3 and $AgNO_3$ were employed. The results were the following:

Table V. $KNO_3 + AgNO_3$, $n = 2$.

c_1	c_2	π obs	π_l	π cor	π cal
0,20	0,10	0,01781	−0,00010	0,0177	0,0175
0,10	0,05	1762	5	176	175
0,05	0,025	1783	2	178	175
0,025	0,0125	1749	1	175	175

Even if these figures do not exhibit as satisfactory a course as in the foregoing case they must be considered as corroborative of our assumption.

b) Sodium nitrate as solvent, n = 2. The content of Cl^- in the »pure« solvent was 0,000110 as calculated above, a figure that must be added to the synthetical concentration. The results obtained with these solutions and given in table VI:

Table VI. $NaNO_3 + NaCl$, n = 2.

c_1	c_2	π obs	π_1	π cor	π cal
0,1001	0,01011	0,05779	+0,00005	0,0578	0,0579
0,01011	0,001110	5591	0	559	557

prove again in satisfactory agreement with the calculations.

c) Magnesium sulphate as solvent, n = 2 (equiv. normal).

The Cl^- content of the »pure« solvent was 0,000049 as indicated in table III. The concentrations have been correspondingly corrected. The system examined was $MgSO_4 + MgCl_2$. No correction has been introduced for π_1 since this is negligible in this system. The data are given in Table VII.

Table VII, $MgSO_4 + MgCl_2$, n = 2.

c_1	c_2	π obs	π cal
0,20005	0,02005	0,0562	0,0580
0,02005	0,002049	573	575
0,002049	0,000250	524	530

The difference of 0,6 millivolt between the last values of π_{obs} and π_{cal} is undoubtedly due to the uncertainty inherent in the use of such highly diluted a solution as 0,00025 n. On the other hand the deviation of 1,8 millivolt in the case of the strongest solutions must certainly be looked upon as of real significance indicating that the activity coefficient of the chlorine ion decreases slightly when its concentration increases. The significance of this phenomenon will be discussed further on.

d) Magnesium sulphate as solvent, $n = 4$. In the first series of experiments with this solvent mixtures of $MgSO_4$ and Ag_2SO_4 were employed. Also in this case the liquid-liquid potential was negligible. The results are tabulated below:

Table VIII. $MgSO_4 + Ag_2SO_4$, $n = 4$.

c_1	c_2	π_{obs}	π_{cal}
0,040	0,016	0,0229	0,0231
0,016	0,002	528	525

exhibiting a satisfactory agreement between observed and calculated π values.

In the second series as in the case of $n = 2$ mixtures of $MgSO_4$ and $MgCl_2$ were employed. While in all the foregoing series only those solutions were examined for which the laws of the simple gases were expected to hold good on account of relatively moderate concentrations of the solutions employed, the concentration of magnesium chloride in the present case was allowed to vary within very wide limits the most concentrated solution containing even pure $MgCl_2$. We can therefore no longer expect the

requirements of the gas laws to be fulfilled over the whole range of concentrations. The very course of the deviations, however, enables certain deductions to be made about the important question of the dissociation of salts.

When dealing with a uni-univalent salt as KCl dissolved in a strong solution of another uni-univalent salt as KNO_3 the measurement of the chlorine-ion potential with changing concentration will give no possibility of ascertaining whether or not a complete dissociation of the chloride takes place. It is true that the scheme of dissociation:

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$

usually implies increasing dissociation when the concentration falls. On account of the almost constant K^+ ion concentration due to the presence of the strong KNO_3 solution serving as solvent the mass action law, however, will here give:

$$\frac{c_{Cl^-}}{c_{KCl}} = \text{constant}$$

showing a change in the concentration of the Cl^- ion directly proportional to the total chlorine concentration. Determination of the stoichiometric activity coefficient, therefore, will yield constant values in both cases, leaving no possibility of discriminating between the cases of complete and incomplete dissociation.

It is obvious that the employment of heteroionic salts as $NaCl + KNO_3$ will give no better information. Using, however, salts of different types as $MgCl_2$ and $MgSO_4$ and assuming an equilibrium according to the scheme:

$$MgCl_2 \rightleftharpoons Mg^{++} + 2\ Cl^-$$

to take place we shall find by application of the mass action law:

$$\frac{c^2_{Cl^-}}{c_{MgCl_2}} = \text{constant} = k$$

an equation that evidently demands deviations from the requirements of the simple gas laws to occur and to be perceptible if the equilibrium constant k has a sufficiently small value.

The results found in these systems are given in the next table:

Table IX. $MgSO_4 + MgCl_2$, n = 4.

c_1	c_2	π obs	π_I	π cor	π cal
4,00	2,00	0,01249	— 0,00032	0,01217	0,01750
2,00	0,40	3504	25	3479	4063
0,40	0,08	3948	5	3943	4063
0,08	0,016	4037	1	4036	4063
0,016	0,0032	4060	0	4060	4063

To afford a better survey of these results the electromotive forces between the most dilute solution and any of the others are calculated from these figures and tabulated below.

Table X. $MgSO_4 + MgCl_2$, n = 4.

c_1	c_2	π cor	π cal	$\Delta\pi$
4,00	0,0032	0,16735	0,17993	— 0,01258
2,00	32	15518	16044	726
0,40	32	12035	12183	144
0,08	32	08083	08122	26
0,016	32	04060	04063	3

The measurements are again seen to agree very exactly with the requirements of the gas laws in the more dilute solutions. As the concentration increases the deviation under $\Delta\pi$ becomes greater, changing very nearly proportionally with the concentration according to the expression:

$$\Delta\pi = 0{,}0037\ c.$$

In Fig. 2 the value of $\Delta\pi$ is plotted against the concentration, exhibiting an almost rectilinear course.

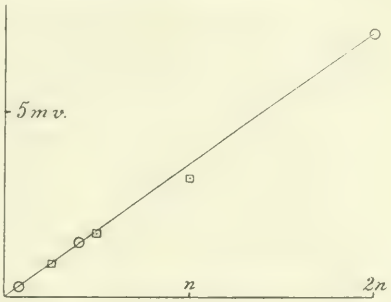


Fig. 2.
The squares indicate calculated values, the circles observed values of $\Delta\pi$.

We shall now test if these results are compatible with the requirements of equation (4):

$$\frac{C^2_{Cl^-}}{C_{Mg\,Cl_2}} = k \qquad (4)$$

Introducing in this the total chlorine concentration c we obtain

$$\frac{c - c_{Cl^-}}{2} = \frac{C^2_{Cl^-}}{k}$$

or since

$$\Delta\pi = 0{,}0581\ \log \frac{c}{c_{Cl^-}}$$

the following expression:

$$\Delta\pi = 0{,}0581\ \log \frac{4\,c}{-k + \sqrt{k^2 + 8\,kc}}.$$

By insertion of $c = 0{,}1$ and $\Delta\pi = 0.00037$ we find the value of k:

$$k = 13{,}3$$

and hence

$$\Delta\pi = 0{,}0581 \log \frac{4\,c}{-13{,}3 + \sqrt{176{,}9 + 106{,}4\,c}}$$

As appearing from Fig. 2 where the $\Delta\pi$-values, calculated from this equation are indicated by squares, this equation gives good agreement with the measurements ($\Delta\pi = 0{,}0037\ c$) in the case of the more dilute solution until 0,5 n showing the $\Delta\pi$-curve as calculated by means of the mass action law also to be a straight line. The figures are thus compatible with the assumption of incomplete dissociation. If, however, the concentration of the undissociated $MgCl_2$ be calculated, which is possible on the assumption of the validity of the gas laws by means of:

$$\frac{C^2_{Cl^-}}{C_{MgCl_2}} = 13{,}3$$

we find for $c = 0{,}1$ $C_{MgCl_2} = 0{,}0007$ only, showing that in spite of the solution being very concentrated with regard to Mg^{++}, the amount of undissociated $MgCl_2$ is only 0,7 % of the total chlorine concentration $c = 0{,}1$. In pure $MgCl_2$ of the same concentration, therefore, it must be much smaller and quite unable to account for the very considerable deviations of a such solution from ideal conditions.

These results however may be looked upon from another point of view also. If a salt solution gradually changes into another the total concentration remaining constant, the activity coefficient f of an extraneous ion present in small and constant concentration usually will be altered too, corresponding to a different dissolving power of the two solvents. Let x be the molecule ratio of the one of the solvents, $1 - x$ of the other and let us assume the alte-

ration in x to produce proportional alterations in the dissolving power of the mixed solvent according to $\Delta f = k x$. The gas laws then evidently will hold good for the extraneous ion, if x or k be sufficiently small. If the change in the dissolving power manifests itself not only towards the extraneous ion but also towards the ions of the solvent itself the same conditions of sufficiently small values of x and k may be claimed for the correctness of the assumption to be tested in the present paper. That the gas laws have been proved to hold good even at 0,2 molal solutions of KCl in KNO_3 ($n = 2$) means that k in this case must be rather small. That deviations become appreciable in mixtures of $MgCl_2$ and $MgSO_4$ at concentrations as low as $c = 0{,}05$ on the other hand may be explained by assuming a greater value for k in this case. Solubility measurements carried out in this laboratory with uni-univalent salts, exhibiting in all cases greater values for $MgCl_2$ than for $MgSO_4$, confirm this view.

e) General results. Considered as a whole the results from this section lend strong support to the theory that the simple gas laws are valid for ions present in salt solutions, the concentration of which is large compared with the concentration of the ion concerned. The range of concentrations within which the law applies, however, depends upon the nature of the solvent and the dissolved salt. While valid for 0,2 molal or probably still higher concentrations in mixtures of uni-univalent salts the law begins to fail in the neighbourhood of 0,05 molal in mixtures of $MgCl_2$ and $MgSO_4$. This behaviour may be explained on the assumption of incomplete dissociation, but evidence is provided for the simple explanation according

to which the change in dissolving power of the solvent is held responsible for the deviations observed.

According to this view we shall find the treatment of all equilibria including strong and weak electrolytes in solution highly simplified, when such equilibria are allowed to be established using a strong salt solution instead of water as solvent.

5. On the validity of the gas laws at small total concentration.

In addition to the above experiments with strong solutions some measurements were carried out covering solutions as dilute as 0,1 mol. The purpose of these measurements were to discover whether the change in the molal fraction x over the whole range of concentration from $x = 0$ to $x = 1$ in the case of dilute solutions may correspond to a constant activity coefficient or to activity coefficients changing in conformity with the dissolving power of the solvent.

The solutions employed were mixtures of KCl and KNO_3 of the constant total concentration 0,1, the concentration of KCl changing from 0,01 to 0,1 molal. The type of the cells consequently was:

$$\mathrm{Ag \cdot AgCl} \quad \begin{matrix} \mathrm{KCl}\ (c_1) \\ \mathrm{KNO_3}\ (0{,}1 - c_1) \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} \mathrm{KCl}\ (c_2) \\ \mathrm{KNO_3}\ (0{,}1 - c_2) \end{matrix} \quad \mathrm{AgCl \cdot Ag}$$

where c_2 changes from 0,01 to 0,1 and $c_1 = 0{,}1$.

The measurements were carried out at 20° with the aid of streaming electrodes exactly as the foregoing. The results are given in table XI.

Table XI. $KCl + KNO_3$, n = 0,1.

c_1	c_2	π obs	π_1	π cor
0,1	0,05	0,01718	+ 0,00039	0,01757
0,1	0,02	4026	60	4086
0,1	0,01	5769	70	5839

The electromotive forces between 0,01 mol solutions and the others calculated from these figures are given in the next table together with the theoretical values:

Table XII. $KCl + KNO_3$, n = 0,1.

c_1	c_2	π cor	π cal	$\Delta\pi$
0,01	0,02	0,01753	0,01750	0,00003
0,01	0,05	4082	4063	0,00019
0,01	0,10	5839	5813	0,00026

The agreement between π cor. and π cal. as shown by these figures is very remarkable. It is true that the values of $\Delta\pi$ possess no high percentage accuracy on account of the relatively considerable liquid-liquid potential. This, however, cannot obscure the fact that the gas laws hold exceedingly well, showing only a slight decrease in the activity coefficient of Cl when the concentration rises from 0 to 0,1. This agreement with the gas laws is particularly striking when compared with the deviations exhibited when the very same change in the KCl-concentration takes place in the absence af KNO_3. The two activity curves I and II respectively are shown in Fig. 3.

The question arises whether the result found in this case for the chlorine ion in mixed solutions of KCl and KNO_3 may be a general one. It is easily seen that this cannot be the case, because if the same law were appli-

cable to all of the constituent ions, the same activity coefficient would also obtain for the unmixed solutions and, therefore, also the same osmotic pressure at the same concentrations. Conditions as simple as these, however, do not prevail. The freezing point lowering of KCl is about 4 per cent larger than of KNO_3 at $c = 0{,}1$. The activity of an extraneous ion is nearly 4 per cent higher in KCl than in KNO_3 at the same concentration, as appears from unpublished determinations of solubility. If we assume the chlorine ion to be acted upon by the changing solvent in the same way as an extraneous ion, the just mentioned influence of KCl and KNO_3 on the activity of uni-univalent ions should lead one to expect considerably greater deviations from the gas laws than those really found, namely $\Delta\pi = 1$ millivolt instead of 0,26 millivolt at $c = 0{,}1$. We must therefore conclude the ions of the varying solvent itself to be acted upon differently from extraneous ions of small constant concentration even if the same direction of the action may be admitted in the two cases.

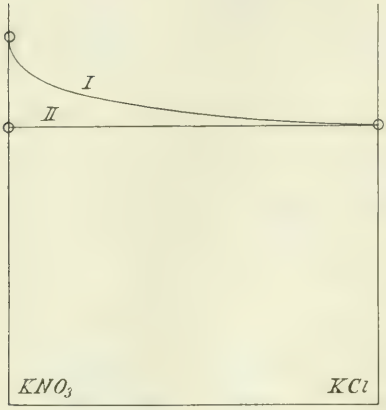


Fig. 3.

Ordinate indicates activity of Cl^-. Abscisse concentration of KCl from 0 to 0,1 n. Curve I valid for pure KCl solutions. Curve II for mixed solutions of KCl and KNO_3 of the total concentration 0,1 n.

The results of Loomis, Essex and Meachan[1] regarding the potential of HCl in mixtures of HCl and KCl at the total concentration 0,1 likewise point in the direction that

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1133 (1917).

slight changes in the activity coefficient take place with varying concentration of the mixture. The authors consider their results from the standpoint of the isohydric principle and hold alteration in the dissociation of the hydrochloric acid responsible for the deviations. Calculating the stoichiometric activity coefficient of HCl from the figures given we find this increasing with increasing proportion of the acid in conformity with the fact that this solution possesses a smaller dissolving power than potassium cloride.

In a recent paper MING CHOW[1] communicates measurements in the same system leading to practically constant values of the activity coefficient which is somewhat in opposition to the conclusion of the just cited article.

Further discussion of the work of these authors, however, raises questions which are closely connected with the results obtained by the solubility measurements referred to above, and which more suitably may be treated in connection with those.

[1] Ibid. **42**, 497 (1920).

Physico-chemical Laboratory of the Royal Polytechnical Institute of Copenhagen.

Færdig fra Trykkeriet den 20. September 1920.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. III, 10.

NOTE SUR UNE CLASSE DE SÉRIES TRIGONOMÉTRIQUES

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

En étudiant des développements en séries de formes différentes j'ai cherché, pendant plusieurs années, une série infinie $\Sigma a_n f_n(x)$, possédant la propriété d'être toujours convergente, pourvu qu'elle soit convergente pour une seule valeur quelconque x_1 de x.

Dans mes recherches sur les polynomes d'HERMITE[1] j'ai démontré que la série $\Sigma a_n B_n(x)$, où les $B_n(x)$ sont les polynomes de BERNOULLI, possède la propriété susdite, pourvu que x_1 ne soit pas choisi parmi les éléments d'une certaine suite infinie.

Or, dans mes cours universitaires, j'ai trouvé, à l'improviste, une classe de séries trigonométriques de la forme $\Sigma a_n \cos \alpha_n x$ toujours convergentes, pourvu qu'il existe une valeur quelconque x_1, de sorte que les séries en question soient convergentes pour $x = x_1$.

La Note que j'ai l'honneur de présenter aujourd'hui à notre Académie donne une généralisation des séries susdites, en indiquant une classe de séries trigonométriques qui possèdent une propriété analogue à celle des séries de polynomes de BERNOULLI.

A cet effet nous choisissons les éléments de la suite infinie

$$\alpha_0\, \alpha_1\, \alpha_2 \ldots . \alpha_n \ldots ., \tag{1}$$

[1] Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Mathematisk-fysiske Meddelelser, t. I, 6; 1918.

de sorte que la série à termes positifs

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} | \alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2 | \tag{2}$$

soit convergente, tandis que les éléments susdits sont du reste aussi arbitraires que cette condition le permet.

Cela posé, il est évident que la série infinie

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} (\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2) \tag{3}$$

est absolument convergente. De plus, soit s_n la somme des n premiers termes de cette dernière série, nous aurons précisément

$$s_n = \alpha_0^2 - \alpha_n^2;$$

c'est-à-dire qu'il existe un nombre fini α, tel que

$$\lim_{n=\infty} (\alpha_n^2) = \alpha^2, \tag{4}$$

ce qui n'entraîne pas généralement l'existence de $\lim \alpha_n$, à moins que α soit égal à zéro, tandis que cette autre suite infinie

$$\cos \alpha_0 x, \ \cos \alpha_1 x, \ \cos \alpha_2 x, \ \ldots, \ \cos \alpha_n x, \ \ldots .$$

a toujours, quelle que soit la variable complexe x, une valeur limite, savoir

$$\lim_{n=\infty} \cos \alpha_n x = \cos \alpha x. \tag{5}$$

De plus, il existe, en vertu de (4), un nombre positif g, tel que nous aurons constamment, quel que soit l'indice n,

$$| \alpha_n | \leqq g. \tag{6}$$

Quant à la série (2), nous avons à démontrer les deux lemmes suivants:

A. Supposons convergente la série à termes positifs

$$(7) \qquad \sum_{n=0}^{n=\infty} | \alpha_n - \alpha_{n+1} |,$$

la série (2) est aussi convergente.

En effet, la convergence de la série (7) entraîne nécessairement l'existence d'une valeur limite de α_n, de sorte que l'équation (4) est à remplacer par cette autre

$$(8) \qquad \lim_{n=\infty} \alpha_n = \alpha;$$

c'est-à-dire que l'inégalité (6) est vraie aussi dans ce cas, ce qui donnera

$$| \alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2 | = | \alpha_n - \alpha_{n+1} | \cdot | \alpha_n + \alpha_{n+1} | \leq 2g | \cdot | \alpha_n - \alpha_{n+1} |,$$

de sorte que la série (2) est convergente.

B. Supposons que les α_n aient une valeur limite α différente de zéro, les deux séries à termes positifs (2) et (7) sont en même temps convergentes ou divergentes.

En premier lieu, supposons convergente la série (7), nous venons de démontrer que la série (2) est aussi convergente. En second lieu, supposons convergente la série (2), puis posons, quel que soit l'indice n,

$$\alpha_n = \alpha + \delta_n,$$

il existe un positif entier N, de sorte que nous aurons toujours, pour $n \geq N$,

$$| \delta_n | < \varepsilon,$$

où ε désigne une quantité positive arbitrairement petite. Cela posé, l'identité évidente

$$\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2 = (\alpha_n - \alpha_{n+1}) (2\alpha + \delta_n + \delta_{n+1})$$

donnera immédiatement

$$|\alpha_n - \alpha_{n+1}| \leq \frac{|\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|}{2|\alpha| - 2\varepsilon}, \quad n \geq N;$$

c'est-à-dire que la série (7) est convergente, pourvu que la série (2) soit convergente.

Ces remarques faites, nous avons à démontrer un théorème, fondamental dans les recherches qui nous occupent ici, savoir:

I. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la série (2) est convergente, puis supposons convergente la série à termes constants Σa_n, la série infinie

$$f(x) = \sum_{n=0}^{n=\infty} a_n \cos \alpha_n x \tag{9}$$

est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x et uniformément convergente, pourvu que $|x| \leq K$; c'est-à-dire que $f(x)$ est une transcendante entière.

Quant à la démonstration de ce théorème, nous avons à approfondir un théorème bien connu concernant la convergence d'une série de la forme $\Sigma a_n b_n$, théorème duquel du Bois Reymond[1] et Dedekind[2] ont indiqué des cas spéciaux; c'est-à-dire que nous avons à étudier la série à termes positifs

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} |\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x|.$$

A cet effet, nous prenons pour point de départ l'identité

$$\left\{ \begin{aligned} &\cos \alpha_n x - \cos \alpha_{n+1} x = \\ &= -2 \sin \frac{\alpha_n + \alpha_{n+1}}{2} x \sin \frac{\alpha_n - \alpha_{n+1}}{2} x, \end{aligned} \right. \tag{10}$$

[1] Neue Lehrsätze über die Summen unendlicher Reihen. Fribourg 1871.

[2] Dans les Vorlesungen über Zahlentheorie de Dirichlet § 101, 3e édition 1879.

tandis que nous aurons, en vertu de la série de puissances qui représente $\sin\omega$,

$$|\sin\omega| \leqq |\omega| \cdot e^{|\omega|},$$

valable, quel que soit ω. Appliquons ensuite les inégalités

$$|\alpha_n \pm \alpha_{n+1}| \leqq |\alpha_n| + |\alpha_{n+1}|,$$

il résulte, en vertu de (10),

$$|\cos\alpha_n x - \cos\alpha_{n+1} x| \leqq \frac{|x|^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{(|\alpha_n| + |\alpha_{n+1}|)\,|x|};$$

c'est-à-dire que l'inégalité (6) donnera

$$(11)\quad |\cos\alpha_n x - \cos\alpha_{n+1} x| \leqq \frac{|x|^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{2g|x|}.$$

Enfin, soit $|x| \leqq K$, où K est une constante positive arbitrairement grande, il résulte finalement, en vertu de (11),

$$(12)\quad |\cos\alpha_n x - \cos\alpha_{n+1} x| \leqq \frac{K^2}{2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2| \cdot e^{2gK},$$

car la constante positive g est indépendante de x.

Cela posé, nous avons à étudier le terme de reste de la série (9), savoir

$$R_{n,p}(x) = \sum_{r=1}^{r=p} a_{n+r} \cos\alpha_{n+r} x.$$

A cet effet, posons, comme ordinairement

$$s_m = a_0 + a_1 + a_2 + \ldots + a_m,$$

ce qui donnera évidemment, pourvu que $m \geqq 1$,

$$a_m = s_m - s_{m-1},$$

de sorte que le terme de reste se présente sous la forme

$$R_{n,p}(x) = -s_n \cos\alpha_{n+1} x + s_{n+p} \cos\alpha_{n+p} x + \\ + \sum_{r=1}^{r=p-1} s_{n+r} (\cos\alpha_{n+r} x - \cos\alpha_{n+r+1} x),$$

ce qui donnera

$$(13)\quad \left\{\begin{array}{l} |R_{n,p}(x)| \leqq |s_n \cos \alpha_{n+1} x - s_{n+p} \cos \alpha_{n+p} x| + \\ \quad + \sum_{r=1}^{r=p-1} |s_{n+r}| \cdot |\cos \alpha_{n+r} x - \cos \alpha_{n+r+1} x|. \end{array}\right.$$

Désignons maintenant par s la somme de la série convergente Σa_n, puis posons, quel que soit l'indice m,

$$s_m = s + \delta_m,$$

il existe un positif entier M, tel que

$$|\delta_m < \varepsilon, \quad m \geqq M,$$

où ε est une quantité positive arbitrairement petite. De plus, il existe une constante positive G, de sorte que nous aurons, pour une valeur quelconque de l'indice m,

$$s_m| \leqq G.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (13),

$$(14)\left\{\begin{array}{l} R_{n,p}(x)| \leqq s \cdot \cos \alpha_{n+1} x - \cos \alpha_{n+p} x + \delta_n \cos \alpha_{n+1} x| + \\ \quad + |\delta_{n+p} \cos \alpha_{n+p} x| + G \cdot \sum_{r=1}^{r=p-1} |\cos \alpha_{n+r} x - \cos \alpha_{n+r+1} x|. \end{array}\right.$$

Or, la série de puissances qui représente $\cos \omega$ donnera immédiatement, pour une valeur quelconque de la variable complexe x,

$$|\cos \alpha_m x| \leqq e^{|\alpha_m x|} \leqq e^{g|x|},$$

où g est la constante positive qui figure dans l'inégalité (6), ce qui donnera, en vertu de (11) et (14),

$$|R_{n,p}(x)| \leqq \frac{|s| \cdot |x|^2}{2} \cdot |\alpha_{n+1}^2 - \alpha_{n+p}^2| \cdot e^{2g|x|} + (|\delta_n| + |\delta_{n+p}|) e^{g|x|} + \\ + \frac{G \cdot |x|^2}{2} e^{2g|x|} \cdot \sum_{r=1}^{r=p-1} |\alpha_{n+r}^2 - \alpha_{n+r+1}^2|.$$

Soit maintenant ε une quantité positive arbitrairement petite, il existe un positif entier N, de sorte que nous aurons à la fois, pour $n \geqq N$,

$$|\alpha_{n+1}^2 - \alpha_{n+p}^2| < \varepsilon,$$

$$|\delta_n| < \varepsilon, \quad |\delta_{n+p}| < \varepsilon,$$

$$\sum_{r=1}^{r=p-1} |\alpha_{n+r}^2 - \alpha_{n+r+1}^2| < \varepsilon,$$

conséquences immédiates de l'existence d'une valeur limite finie de α_n^2, de la convergence de la série Σa_n et de la convergence de la série (2). Remarquons en passant que la quantité ε est indépendante de la variable complexe x, ce qui est essentiel pour les applications suivantes.

Cela posé, la formule (14) donnera finalement, pourvu que $n \geqq N$,

$$(15) \qquad |R_{n,p}(x)| \leqq \left(\frac{(s+G)\,|x|^2}{2}\, e^{2g|x|} + 2\, e^{g|x|} \right) \varepsilon;$$

c'est-à-dire que la série (9) est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x.

Soit ensuite $|x| \leqq K$, nous aurons de même, parce que les deux quantités positives g et ε sont indépendantes de x,

$$(16) \qquad |R_{n,p}(x)| \leqq \left(\frac{(s+G)\,K^2}{2}\, e^{2gK} + 2\, e^{gK} \right) \varepsilon,$$

de sorte que la série en question est uniformément convergente, pourvu que $|x| \leqq K$, et la somme $f(x)$ de cette série est par conséquent une transcendante entière.

Inversement, nous avons à démontrer cet autre théorème, où le nombre α qui figure dans la formule (4) est supposé différent de zéro:

II. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la série (2) est convergente, puis supposons qu'il existe une seule valeur

$$x_1 \neq \frac{(2p+1)\pi}{2\alpha}, \tag{17}$$

où p est un entier, de sorte que la série (9) est convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x, et sa somme $f(x)$ est une transcendante entière.

Supposons convergente la série $\Sigma a_n \cos \alpha_n x_1$, nous avons à démontrer la convergence de Σa_n, car, cette convergence établie, le théorème II est une conséquence immédiate du théorème I.

Posons pour abréger

$$b_n = a_n \cos \alpha_n x_1, \quad a_n = b_n \cdot \frac{1}{\cos \alpha_n x_1},$$

puis remarquons que la série Σb_n est supposée convergente, il s'agit de démontrer la convergence de la série à termes positifs

$$\sum_{n=q}^{n=\infty} \left| \frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1} \right|, \tag{18}$$

où le nombre entier q est choisi tel que, pour $m \geq q$,

$$\alpha_m x_1 \neq \frac{(2p+1)\pi}{2},$$

ce qui est possible à cause de l'inégalité (17).

Or, nous aurons

$$\frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x} = \frac{2 \sin \frac{\alpha_n + \alpha_{n+1}}{2} x \sin \frac{\alpha_n - \alpha_{n+1}}{2} x}{\cos \alpha_n x_1 \cos \alpha_{n+1} x_1},$$

d'où, en vertu de (11),

$$(19)\quad \left|\frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1}\right| \leq \frac{|x_1|^2 \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|\, e^{2g|x_1|}}{2\,|\cos \alpha_n x_1| \cdot |\cos \alpha_{n+1} x_1|}.$$

Remarquons maintenant que la valeur limite

$$\lim_{n=\infty} \cos \alpha_n x_1 = \cos \alpha x_1$$

est supposée différente de zéro, puis posons

$$\cos \alpha x_1 = d,$$

d est une quantité positive, et il existe par conséquent un positif entier N, tel que nous aurons, pour $n \geq N$,

$$\cos \alpha_n x_1 \geq \frac{d}{2}.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (19),

$$\left|\frac{1}{\cos \alpha_n x_1} - \frac{1}{\cos \alpha_{n+1} x_1}\right| \leq \frac{2\,|x_1|^2}{d^2} \cdot |\alpha_n^2 - \alpha_{n+1}^2|\, e^{2g|x_1|},$$

où il faut supposer $n \geq N$; c'est-à-dire que la série (18) est convergente, et c'est par conséquent la même chose pour la série Σa_n.

Soit particulièrement $\lim \alpha_n = 0$, savoir $\alpha = 0$, la condition (17) n'existe pas, et nous aurons cet autre théorème plus élégant que le théorème précédent, dont il est un cas assez spécial:

III. Supposons que les éléments α_n soient choisis tels que la valeur limite de α_n soit égale à zéro et que la série à termes positifs $\Sigma\, \alpha_n^2 - \alpha_{n-1}^2$ soit convergente, puis, supposons qu'il existe une seule valeur quelconque x_1, telle que la série trigonométrique (9) soit convergente pour $x = x_1$, cette même série est convergente pour une valeur quelconque de la variable complexe x, et sa somme $f(x)$ est une transcendante entière.

Étudions maintenant la transcendante entière $f(x)$ définie par la somme des séries trigonométriques que nous venons d'étudier, posons

$$(20)\quad f(x) = A_0 - \frac{A_1 x^2}{2!} + \frac{A_2 x^4}{4!} \ldots + \frac{(-1)^r A_r x^{2r}}{(2r)!} + \ldots,$$

le coefficient général A_r de cette série de puissances toujours convergente se présente sous la forme

$$(21)\quad A_r = a_0 \alpha_0^{2r} + a_1 \alpha_1^{2r} + \ldots + a_n \alpha_n^{2r} + \ldots, \quad r \geq 0.$$

Quant aux séries trigonométriques que nous venons de considérer et qui sont jusqu'ici très peu étudiées, que je sache, cette question se présente naturellement, s'il soit possible de développer, dans une telle série, qui correspond à une suite donnée des α_n, une transcendante entière donnée d'avance, par exemple à l'aide d'une série de puissances toujours convergente. C'est-à-dire qu'il s'agit de résoudre, par rapport aux coefficients a_n, les équations (21), en supposant connus les A_r et les α_n.

Or, une telle résolution des équations (21) ne semble pas être généralement conciliable aux conditions que les α_n sont assujettis à satisfaire, ce qui n'est pas surprenant du reste.

Meddelt paa Mødet d. 5. November 1920.
Færdig fra Trykkeriet d. 7. Januar 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 11.

ÜBER DIE MAGNETISCHE ZERLEGUNG DER FEINSTRUKTURKOMPONENTEN DER LINIEN DES HELIUMFUNKENSPEKTRUMS

VON

H. M. HANSEN UND J. C. JACOBSEN

MIT 1 TAFEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Einleitung.[1]

Für diejenigen Spektren — das gewöhnliche Wasserstoffspektrum und das Spektrum des ionisierten Heliums (das Helium-Funkenspektrum), — für welche es möglich ist auf Grund der von Bohr auf der Quantentheorie aufgebauten Spektraltheorie eine detaillierte Erklärung zu geben, haben bekanntlich unabhängig von einander Debye[2] und Sommerfeld[3] eine Theorie des Zeeman-Effektes entwickelt. Diese Theorie, die sich zunächst nur mit den Frequenzen der möglichen Aufspaltungskomponenten beschäftigte, wurde von Bohr[4] hinsichtlich der Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse der Komponenten in Verbindung mit der Einführung des Korrespondenzprinzips weiter ausgebildet. Die Theorie verlangt von jeder Komponente der, durch die Sommerfeld'sche Theorie erklärte, Feinstruktur der betreffenden Linien eine von den anderen Komponenten unbeeinflusste normale magnetische Zerlegung, also einen Zeeman-Effekt eines ganz anderen Typus als denjenigen der Komponenten

[1] Eine kurze Mitteilung über diese Arbeit und ihre Resultate wurde auf der ersten nordischen Physikerversammlung gegeben, welche in Kopenhagen 1.—3. September 1920 in Verbindung mit der Feier anlässlich H. C. Ørsteds Entdeckung des Elektromagnetismus vor hundert Jahren gehalten wurde. (Siehe Fysisk Tidsskrift **19**, p. 59, 1920, wo Referate der Verhandlungen dieser Versammlung gegeben sind).

[2] P. Debye: Phys. Zeitschr. **17**, 507, 1916.

[3] A. Sommerfeld: Phys. Zeitschr. **17**, 491, 1916.

[4] N. Bohr: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) IV. 1.

der gewöhnlichen Serienlinien, z. B. der bekannten Dublette der Hauptserien der Alkalispektren, die für kleine Feldstärken jede in eine grössere Anzahl von Komponenten zerlegt werden, während für wachsende Feldstärke, wie zuerst von Paschen und Back[1] beobachtet, alle Komponenten des zerlegten Dublets zu einer einfachen normal zerlegten Linie (einem normalen Zeeman-Triplet) verschmelzen.

Eine genaue quantitative Prüfung dieser Theorie des einfachsten Falles einer magnetischen Zerlegung steht noch aus. Zwar scheint Sommerfeld[2] der Meinung zu sein, dass die Resultate für Wasserstoff in der Arbeit von Paschen und Back nicht mit der Theorie übereinstimmen. Diese Verfasser haben unter Versuchsbedingungen, die die Zerlegung der einzelnen Komponenten zu untersuchen nicht erlauben, für die Wasserstofflinien eine Zerlegung von anomalem Typus besonders hinsichtlich der Polarisation beobachtet. Es ist aber zu bemerken, dass Croze[3] fast gleichzeitig unter Benutzung einer anderen Versuchsanordnung, die gleichfalls nur die Zerlegung der Linie als Ganzes zu untersuchen erlaubte, ein scheinbar normales Verhalten der Wasserstofflinien beobachtet hat. Der Unterschied zwischen den Versuchsanordnungen von Paschen und Back einerseits und Croze andererseits bestand darin, dass bei den ersten die Wasserstoffröhre senkrecht zum Magnetfelde stand, während sie bei dem letzten parallel mit den Kraftlinien angebracht wurde, und wie schon von Croze be-

[1] F. Paschen und E. Back: Ann. d. Phys. **39**, 897, 1912. Vgl. auch N. A. Kent: Phys. Zeitschr. **15**, 383, 1914.

[2] Vgl. A. Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1919. p. 439. In der eben erschienenen 2. Auflage dieses Buches drückt sich jedoch Sommerfeld über diesen Punkt mit grösserem Vorbehalt aus.

[3] F. Croze: C. R. **154**, 1410, 1912; **155**, 1607, 1912; **157**, 1061, 1913.

merkt, dürften die von PASCHEN und BACK beobachteten anomalen Verhältnisse auf die störenden Einflüsse des Magnetfeldes auf die elektrische Entladung zurückgeführt werden können; z. B. könnte man annehmen, dass sie durch das Auftreten starker elektrischer Kräfte hervorgebracht wurden, welche Annahme auch dadurch gestützt wird, dass PASCHEN und BACK wesentlich nur Polarisationsanomalien beobachtet haben. Die Nichtberücksichtigung solcher elektrischer Kräfte in den damaligen Versuchen ist um so mehr verständlich, als die Untersuchungen vor STARK's Entdeckung der unerwartet grossen Einwirkung elektrischer Felder auf die Wasserstofflinien ausgeführt wurden.

Es scheint daher, dass die bisherigen Versuche nicht erlauben die Frage zu entscheiden, und neue Versuche, in denen vor allem die Zerlegung der einzelnen Komponenten der Feinstruktur untersucht werden, sind folglich für die Prüfung der Theorie von grosser Wichtigkeit, weil ein etwaiges von dem theoretisch vorausgesagten abweichendes Verhalten mitführen würde, dass eine Erklärung der Einwirkung magnetischer Felder auf Spektrallinien — wie es besonders deutlich aus der einfachen Darstellung der Theorie, die man durch Heranziehung des Korrespondenzprinzips erreichen kann[1], hervorgeht — auf einer wesentlich anderen Grundlage gesucht werden muss, als die bisher angenommene.

Für Untersuchungen der erwähnten Art ist aber das Helium-Funkenspektrum besser geeignet als das Wasserstoffspektrum, nicht nur wegen des grösseren Komponentenabstandes, sondern auch, weil die Heliumlinien durch elektrische Felder wesentlich weniger gestört werden, und die ungestörten Linien wegen des grösseren Atomgewichtes

[1] Vgl. N. BOHR: Zeitschr. f. Phys. **2**, 423, 1920.

schärfer sind. Schon vor einigen Jahren haben wir solche Untersuchungen in Angriff genommen, konnten sie aber zunächst nicht durchführen, weil wir in Röhren, die in einem Magnetfelde angebracht werden konnten, selbst die stärkste sichtbare Linie des Helium-Funkenspektrums (4686 Å. E.) nicht so intensiv erhalten konnten, dass es uns möglich gewesen wäre, diese mit dem uns damals allein zur Verfügung stehenden grossen Michelson-Plangitter-Spektrograph der hiesigen technischen Hochschule aufzunehmen. Erst als vor kurzem die Ausstattung des neuen Instituts für theoretische Physik an der Kopenhagener Universität in Angriff genommen wurde, und unter anderem ein grosses Stufengitterspektroskop und eine Lummerplatte angeschafft werden konnten, wurde es möglich die Untersuchung weiter zu führen. Dem Direktor des neuen Institutes, Herrn Professor N. Bohr, möchten wir auch an dieser Stelle für sein förderndes Interesse an der Arbeit sowie für die Überlassung der genannten Apparate unseren besten Dank aussprechen. Gleichzeitig möchten wir dem Direktor des physikalischen Laboratoriums der technischen Hochschule, Herrn Professor K. Prytz, herzlich danken für die Liebenswürdigkeit, womit er uns die Hilfsmittel seines Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat.

Das Helium-Funkenspektrum.

Dieses zuerst von Bohr[1] dem Helium zugeschriebene Spektrum, dessen Linien, wenn die Relativitätsmodifikation vernachlässigt wird, durch $\nu = 4K\left(\frac{1}{n''^2} - \frac{1}{n'^2}\right)$ dargestellt werden können, wo K eine Konstante ist, die nur wenig von der in der Balmer-Serie auftretenden Rydberg'schen Kon-

[1] N. Bohr: Phil. mag. **26**, 1, 1913.

stanten abweicht, wurde bekanntlich zum ersten Male in Laboratoriumsversuchen von FOWLER[1] dargestellt, obwohl früher einige seiner Linien in Sternspektren beobachtet waren. Durch die nähere Untersuchung von EVANS[2] wurde dieses Spektrum endgültig als dem Helium zugehörig erkannt, besonders durch die Beobachtung einer Serie von Linien, die nahe den Wasserstofflinien der BALMER-Serie liegen, ohne jedoch mit ihnen zusammenzufallen. Endlich wurden die Linien von PASCHEN[3] genauer gemessen und ihre Feinstruktur entdeckt und eingehend untersucht. Bekanntlich stimmten PASCHEN's Resultate vorzüglich mit der Theorie dieser Feinstruktur überein, welche von SOMMERFELD[4] schon vor ihrer Entdeckung entwickelt wurde, indem er die durch die Relativitätstheorie veranlasste Abweichung der Bewegung des Atoms von einer reinen Keplerbewegung berücksichtigte. Diese Theorie erlaubt indessen nur die Wellenlängen der Komponenten, nicht aber ihre relative Intensität, zu bestimmen. Eine Bestimmung dieser Intensität gestattet dagegen BOHR's Korrespondenzprinzip, das viele von den von PASCHEN beobachteten Komponenten in den ungestörten Linien ausschliesst und für andere eine so geringe Intensität voraussagt, dass auch sie in den ungestörten Linien kaum beobachtbar sein können. Wenn sie trotzdem von PASCHEN beobachtet wurden, rührt das nach BOHR davon her, das in seinen Lichtquellen Störungen durch schwache elektrische Felder eingetreten sind. Eine genauere Diskussion der relativen Intensitäten der Komponenten auf Grund des Korrespondenzprinzips und besonders eine eingehende

[1] A. FOWLER: Month. Not. Roy. Astr. Soc. **73**, Nr. 2, 1912.
[2] E. J. EVANS: Phil. mag. **29**, 284, 1915.
[3] F. PASCHEN: Ann. d. Phys. **50**, 901, 1916.
[4] A. SOMMERFELD: Ber. Akad. München p. 425 u. 459, 1915.

theoretische Untersuchung der Wirkung äusserer elektrischer Felder auf das Feinstrukturbild wurde später von Kramers in seiner Dissertation[1] gegeben. Da dieses Bild schon durch die Wirkung sehr schwacher Felder ausserordentlich gestört wird, ist ein für den Vergleich mit der Theorie hinreichend ungestörtes Spektrum sehr schwierig zu erhalten, wie es auch deutlich hervortritt aus dem grossen Unterschied des Feinstrukturbildes, welches Paschen unter verschiedenen Entladungsbedingungen erhält.

Um die erwähnten theoretischen Resultate näher zu prüfen, hat der eine von uns schon 1917 gleich nach der Entwickelung der Bohr'schen Theorie versucht, mit der erwähnten Plangitteraufstellung die Linie 4686 unter möglichst ungestörten Verhältnissen zu photographieren[2]. Die Lichtquelle war Paschen's Heliumlampe nachgebildet, wurde aber mit möglichst niedrig gespanntem Gleichstrom getrieben. Dadurch wurde aber die Intensität des Helium-Funkenspektrums gering und die erforderliche Exponierung sehr lang (mehrere Tage), weshalb nur wenige Platten genommen wurden. Sie zeigen alle nur die 3 Komponenten der Feinstruktur, die nach Bohr in der ungestörten Linie in merklicher Intensität vorhanden sein dürfen, und die übrigen von Paschen beobachteten Komponenten scheinen jedenfalls relativ viel schwächer gewesen zu sein als sie auf den von diesem Verfasser veröffentlichten Reproduktionen hervortreten.

Apparate.

a. Die Lichtquelle. Fowler hat das Helium-Funkenspektrum in einer Geisslerröhre durch sehr kondensierte

[1] H. A. Kramers: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) III, 3, 1919.

[2] Vgl. H. A. Kramers, l. c. p. 372.

elektrische Entladungen erhalten. Diese Methode, die kaum die Linien hinreichend ungestört für unseren Zweck geben könnte, haben wir trotzdem bei Vorversuchen mit der Plangitteraufstellung benutzt, indem die Röhre parallel mit den Kraftlinien angebracht wurde; aber die Röhre wurde durch die starken Entladungen schnell undurchsichtig gemacht und war nicht leicht auswechselbar. Die zweite Methode, die bisher benutzt worden ist, um einen so beträchtlichen Bruchteil der Emissionszentren ionisiert zu erhalten, dass das Helium-Funkenspektrum einigermassen intensiv wird, — die Methode von PASCHEN —, benutzt das Licht im Inneren einer Zylinderkathode in einer Helium-Geisslerröhre; aber diese Methode, die einen grossen Fortschritt hinsichtlich der Intensität und der Möglichkeit der Erzeugung ungestörter Linien bedeutet, ist im Magnetfelde nicht gut anwendbar. Wir haben uns deshalb mit Lichtquellen begnügen müssen, die das Funkenspektrum nur relativ schwach geben können.

Es wurde eine besondere Entladungsröhre, eine ganz flache »Zelle« mit ebenen, parallelen, nur 6—7 mm von einander entfernten Elektroden konstruiert, welche in solcher Weise im Magnetfelde angebracht wurde, dass die Bahnen des Entladungsstromes parallel den Kraftlinien verlaufen. Die Röhre war mit Pumpe und Helium-Reservoir verbunden und wurde mit Hochspannungsgleichstrom betrieben und wassergekühlt. Die ersten Typen waren aus Glas mit Siegellack zusammengekittet; sämtliche endgültige Aufnahmen sind aber mit ganz aus Metall verfertigten Zellen gemacht.

Fig. 1 zeigt die Einzelheiten der Konstruktion der meist benutzten dieser Zellen, I zeigt sie von der einen Endfläche gesehen, dagegen ist II ein senkrechter Schnitt durch die Achse

der Zelle. Das Messinghaus G ist durch den Glimmerring L von der Messingplatte J isoliert. H und K sind 2 eingesenkte Aluminiumplatten, die als Elektroden dienen. Die Quarzröhre F begrenzt den Entladungsraum E und ist in Fortsetzung der Beobachtungsröhre B durchgebohrt; B wird durch ein aufgekittetes Glasfenster abgeschlossen. A dient als Verbindung zur Pumpe mit *He*-Reservoir, Manometer, Kohlenbehälter für Reinigung des Heliums u. s. w. Durch CC wird Wasser durch den Kanal b geleitet, ebenso durch DD Wasser zum Kanal a. Die besondere Form dieses letzteren Kanals gestattet die Zelle möglichst nahe an die Polschuhe des Magnets zu bringen. Die Zelle wurde mit Siegellack gekittet, wodurch nicht nur der Glimmerring, sondern auch die äussere krumme Oberfläche der Zelle mit Lack überzogen wurde, um Kurzschluss der Oberfläche entlang zu verhindern, für den Fall, dass die Zelle mit Tau bedeckt wird. Das Haus G, das als Anode diente, war geerdet, die Kathode J vom Magnete durch eine Ebonitschale isoliert.

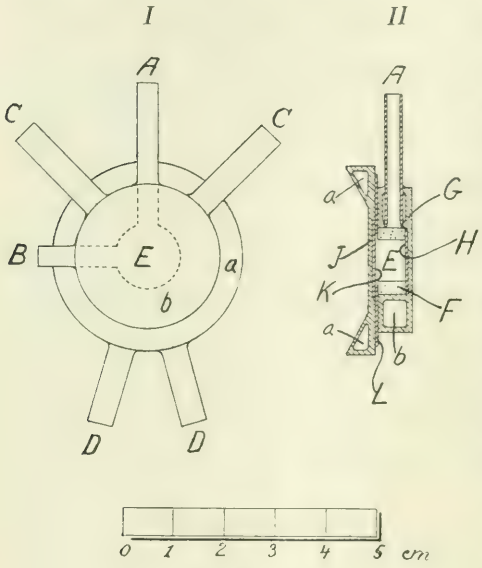


Fig. 1.

Diese Zelle hat sich vorzüglich bewährt. Mit einer Spannung von ca. 1000 Volt und einer Stromstärke bis auf 40 Milliampère brennt sie etwa 50 Stunden, ehe die Zer-

stäubung auf der Quarzröhre störend wirkt, und sie wird leicht ausgewechselt; man hat dann nur die Quarzröhre zu reinigen und eine neue Aluminiumplatte in *J* einzulegen, wonach sie wieder montiert und benutzt werden kann. Sie liefert das Funkenspektrum nicht besonders intensiv, aber gestattet doch eine gute feldlose Aufnahme der Linie 4686 mit dem Stufengitter in ca. 15 Minuten, mit der Lummerplatte in ca. 5 Minuten.

Über die Arbeit mit dieser Zelle möchten wir noch folgendes hinzufügen: Nachdem die Zelle evakuiert ist, wird sie einige Minuten mit Sauerstoff getrieben, um die meisten Unreinheiten zu entfernen. Wenn sie dann mit reinem Helium bis auf ca. 15 mm Quecksilberdruck gefüllt wird, beobachtet man folgendes: Die Farbe des Lichtes ist zuerst bläulich mit ziemlich unreinem Spektrum, das mehrere grüne und blaue Banden enthält; der Spannungsfall in der Zelle beträgt ca. 500 Volt bei einer Stromstärke von 60—80 Milliampère. Nach ungefähr einer Stunde verschwinden die meisten Unreinheiten, die wohl durch Kathodenzerstäubung occludiert werden; das Licht wird orange gefärbt ohne Änderung des Kathodenfalles. Wenn aber dann die letzten Unreinheiten verschwinden, steigt der Kathodenfall plötzlich und das Licht wird gelblich. Die Zelle ist jetzt stationär geworden und brennt, wie gesagt, bei 1000 Volt Spannungsfall mit 30—40 Milliampère. Gleichzeitig verstärken sich die Wasserstofflinien und einige Aluminiumlinien, besonders 4663, erscheinen; so lange die Bandenlinien anwesend sind, sind die Wasserstoff- und Aluminiumlinien sehr schwach. Im Spektrum der stationären Zelle sind, ausser Heliumlinien, nur Wasserstoff-, Aluminium- und einige schwache Quecksilberlinien vorhanden. In diesem Zustande kann sie tagelang ohne besondere Aufsicht benutzt werden.

b. Die Spektralapparate. Der erwähnte Plangitterspektrograph ist nach ähnlichen Prinzipien wie der von Voigt[1] konstruierte von dem einen von uns gebaut, jedoch mit mehreren durch die damalige Arbeit[2] mit dem Göttingerapparat angezeigten Verbesserungen versehen. Das Gitter, ein sehr gutes Plangitter von Michelson, hat 700 Striche pr. mm und 10×15 cm geteilte Fläche. Das U-V-Objectiv von Steinheil hat eine Brennweite von ca. 3,3 m. In dritter Ordnung hat man dann bei 4686 A. E. eine Dispersion von 1,23 Å. E. pr. mm.

Das Stufengitter war ein erstklassiger Apparat von Hilger mit 30 Platten, 10,467 mm dick; die Stufenbreite ist 1,0 mm. Der Brechungsindex des Glases kann durch $n = 1{,}5459 + \frac{120}{\lambda - 1780}$ (λ in Å. E.) dargestellt werden; hieraus ist der Ordnungsabstand für 4686 Å. E. zu 0,321 Å. E. berechnet. Die Aufstellung ist nach dem 3. Typus des Hilger'schen Kataloges gebaut, indem die Apparate in folgender Reihenfolge verwendet werden: Kollimator, Stufengitter, Dispersionsprisma konstanter Ablenkung, Fernrohr. Meist wurde der Apparat so verwendet, dass die Gitter- und Prismaspektren gekreuzt waren. Die beiden Objective haben 50 cm Brennweite und 5 cm Öffnung. Statt des Mikrometerokulars kann eine Kamera mit Teleobjectiv angebracht werden, wodurch die Fernrohrbrennweite auf 150 cm vergrössert wird. Der Ordnungsabstand auf den Platten ist ca. 0,7 mm, die Dispersion also ca. 0,45 Å. E. pr. mm.

Die Lummerplatte (ebenfalls von Hilger) ist 4,625 mm dick und 120 mm lang. Ihr Brechungsindex kann

[1] W. Voigt u. H. M. Hansen: Phys. Zeitschr. **13**, 217, 1912.
[2] H. M. Hansen: Ann. d. Phys. **43**, 169, 1914.

durch $n = 1{,}49170 + \frac{79{,}8}{\lambda - 1520}$ (λ in Å. E.) dargestellt werden; der Ordnungsabstand für 4686 Å. E. ist folglich 0,200 Å. E. Diese Lummerplatte wird in Verbindung mit einem Spektroskop von demselben Typus wie das oben beschriebene benutzt, nur sind die Brennweiten und Öffnungen der Objective halb so gross. Mit der Lummerplatte wurde ohne Teleobjectiv photographiert; der Ordnungsabstand variirt dann von 0,3 bis 1 mm.

c. Der Magnet ist ein wassergekühlter Weiss-Magnet. Der Durchmesser der Endflächen der Polschuhe ist 20 mm, ihre Entfernung 11 mm, wodurch ein hinreichend homogenes Feld gesichert ist.

Die Feldstärke wurde bei den vorläufigen Messungen mittels okularen Beobachtungen der Heliumlinie 6678, die nach Paschen normal zerlegt wird, bestimmt. Bei den quantitativen Untersuchungen wurde die Feldstärke mittels der Zinklinie 4680 oder der Aluminiumlinie 4663 gemessen, welche beide gleichzeitig mit 4686 nnd mit ähnlicher Intensität photographiert werden konnten, indem in der Mitte der Aluminiumkathode ein Zinkstift 1 mm in Durchmesser angebracht wurde. (Wenn die Kathode ganz aus Zink besteht, wird die Zinklinie viel stärker als die Heliumlinie).

Diese Zink- und Aluminiumlinien gestatten auch eine mögliche Verschiebung der Komponenten von 4686 festzulegen; mit einer Linienlänge von ca. 1 mm greift die Zinklinie in 4686 hinein, während die Aluminiumlinie dicht neben 4686 liegt. (Wie erwähnt, war das Stufengitter so orientiert, dass die Spektren gekreuzt waren). Die Zerlegung der Aluminiumlinie 4663 haben wir als normal gefunden; sie scheint bisher nicht auf Zeeman-Effekt unter-

sucht zu sein. Fig. 5 (auf der Tafel) zeigt die gegenseitige Lage der 3 Linien 4686, 4680, 4663.

Resultate.

Bisher hat nur die Liniengruppe 4686 A. E. ($n'' = 3, n' = 4$), — wie erwähnt, bei weitem die stärkste im sichtbaren Gebiet — bei der Untersuchung in Betracht kommen können. Von den 5 Komponenten der ungestörten Gruppe, die nach dem Korrespondenzprinzip möglich sind, sind nur die folgenden 3 in merklicher Intensität zu erwarten:[1]

Bezeichnung nach Sommerfeld	Wellenlänge berechnet	Wellenlänge best. v. Paschen	Intensität nach Paschen
I a	4685,81	4685,809	7
II b	,71	,703	7,5
III c	,38	,388	3

Die meisten unserer Aufnahmen des Zeeman-Effektes sind mit dem Stufengitter gemacht. Da sein Ordnungsabstand bei 4686 Å. E., wie erwähnt, 0,321 Å. E. beträgt, fallen die Komponenten 4685,71 und ,38 der aufeinander folgenden Ordnungen ziemlich genau aufeinander. Diese Überlagerung dürfte sich doch kaum in ernstlicher Weise für die Prüfung der Theorie hindernd in den Weg stellen. Da diese nämlich dieselbe Zerlegung der verschiedenen Komponenten verlangt, sollte das Magnetfeld keine Änderung

[1] Näheres hierüber findet man in der zitierten Dissertation von Kramers, wo die betreffenden Komponenten, mit Symbolen, die sich direkt an die Beschreibung des Emissionsprozesses anschliessen, mit bzw. $04 \to 03$, $13 \to 12$, $22 \to 21$ bezeichnet sind. Das genaue Intensitätsverhältniss dieser Komponenten kann jedoch durch das Korrespondenzprinzip allein nicht bestimmt werden, schon deshalb nicht, weil man theoretisch voraussehen kann, dass dieses Verhältniss, ganz abgesehen von der störenden Wirkung äusserer elektrischer Kräfte, wesentlich von den Erregungsbedingungen abhängen muss, wie in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Bohr näher erörtert wird.

in der Überlagerung bewirken, und man würde nur eine normale Aufspaltung der beiden getrennten Komponenten erwarten. Nun ist diese Erwartung tatsächlich im wesentlichen durch unsere Arbeit bestätigt, was wohl als eine starke Stütze für die sie voraussagende Theorie angesehen werden darf. Da aber die eine Komponente (4685,38) so viel schwächer als die 2 anderen ist (unter unseren Bedingungen relativ noch viel schwächer als bei PASCHEN), ist es ausserordentlich schwierig zu entscheiden, ob der beobachtete Effekt nicht auch mit einem anomalen Verhalten dieser Komponente vereinbar wäre. Um einen solchen Zweifel zu beseitigen, haben wir versucht die magnetische Zerlegung dieser Komponente 4685,38 mittels einer Plangitteraufnahme, auf welcher die Komponenten getrennt erscheinen, direkt zu bestimmen, aber bei der für diesen Zweck erforderlichen ausserordentlich langen Exponierung, wo es sich um tagelanges Konstanthalten aller Versuchsbedingungen handelt, haben wir bisher keine entscheidenden Resultate erzielen können.

Wir mussten also unsere Aufgabe darauf beschränken, die 2 starken 0,1 Å. E. von einander entfernten und relativ unscharfen Komponenten (theoretische Breite bei 50° C. ca. 0,05 Å. E., welche Breite auch mit der von PASCHEN experimentell bestimmten übereinstimmt) einzeln im Magnetfelde zu untersuchen. Dabei konnte die Plangitteraufstellung wegen zu geringer Dispersion nicht in Betracht kommen, weshalb diese Untersuchung allein mit der Lummerplatte und dem Stufengitter gemacht worden ist.

Um bei der grossen Nähe der unzerlegten Linien ein Zusammenfliessen aller Komponenten zu vermeiden, mussten in beiden Spektralapparaten die parallel und senkrecht zu den Magnetkraftlinien polarisierten Komponenten immer

einzeln untersucht werden. Verhältnismässig einfach ist noch die Untersuchung der parallel polarisierten Komponenten (p-Komponenten), die deshalb auch die erste Bestätigung der theoretischen Voraussagen gaben. Bei der zu erwartenden normalen Zerlegung muss eine Aufnahme der p-Komponenten genau des gleiche Aussehen, wie eine feldlose Aufnahme haben, was qualitativ mit der Lummerplatte und quantitativ mit dem Stufengitter bei kleineren Feldstärken bis ca. 6000 Gauss innerhalb der erreichten Genauigkeit bestätigt worden ist. (Eine normale ganze Zerlegung von der Grösse des Komponentenabstandes 0,106 Å. E. bei 4686 Å. E. erfordert 5140 Gauss).

Was zunächst die qualitative Bestätigung betrifft, rührt die Möglichkeit einer solchen von dem Umstand her, dass zufällig in der Lummerplatte der Abstand der aufeinander folgenden Spektren, der Ordnungsabstand, ziemlich genau gleich dem doppelten des Komponentenabstandes ist, weshalb eine feldlose Aufnahme der Linie 4686 (abgesehen von der für die Lummerplatte eigentümlichen Änderung des Ordnungsabstandes mit steigender Ordnung) äquidistante Linien im halben Ordnungsabstand gibt (siehe Fig. 4*a* auf der Tafel). Auch wenn es sich, wie in unserem Falle, um unscharfe Linien handelt, die im Magnetfelde wegen unvermeidlicher Änderungen der Entladungsbedingungen noch unschärfer werden und kaum in Aufnahmen mit der Lummerplatte genaue direkte Messungen ihres Abstandes zulassen, lässt es sich mit ziemlicher Sicherheit konstatieren, ob die p-Komponenten den Abstand der unzerlegten Linien behalten oder z. B. gegen einander verschoben werden, indem sehr geringe Änderungen der Äquidistanz noch beobachtbar sind. Solche Änderungen wurden bei Feldstärken bis ca. 6000 Gauss nicht beobachtet (siehe Fig. 4*b* auf der Tafel).

Genauere Resultate würden hier nur bei Photometrierung der Schwärzung zu erhalten sein, die aber für eine spätere Arbeit vorbehalten werden muss. Über die bisherigen Resultate bei grösseren Feldstärken wird weiter unten kurz berichtet.

Nähere quantitative Resultate wurden mit dem Stufengitter erhalten beim Vergleich je einer feldlosen Aufnahme und einer Aufnahme der *p*-Komponenten, die, um Temperaturstörungen auszuschliessen, unmittelbar nach einander aufgenommen waren. Als Vergleichslinien für Festlegung möglicher Verschiebungen wurden, wie oben erwähnt, die Linien *Zn* 4680 oder *Al* 4663 benutzt. In der Litteratur haben wir keine direkten Untersuchungen über mögliche Verschiebungen dieser Linien im Magnetfelde gefunden; unsere Aufnahmen zeigen, dass ihre *p*-Komponenten jedenfalls ihre relative Lage genau behalten. Wir fanden, dass bei Feldstärken bis ca. 6000 Gauss die *p*-Komponenten innerhalb der Messgenauigkeit dieselben Lagen, wie die beiden Komponenten der unzerlegten Linie einnehmen und vollständig parallel-polarisiert sind; sie zeigen also ein durchaus normales Verhalten. Da die Zerlegungen derjenigen Serienlinien, die einen typischen PASCHEN-BACK-Effekt zeigen, auch anomal in den *p*-Komponenten sind, ist hiermit schon sehr warscheinlich gemacht, dass das aus den Hauptkomponenten der Linie 4686 gebildete Dublet eine magnetische Zerlegung eines für Dublette neuen Typus gibt. Dieses Resultat für die *p*-Komponenten verdient grosses Vertrauen im Vergleich mit den später erwähnten Resultaten der Messungen der senkrecht polarisierten Komponenten (*s*-Komponenten), weil im ersten Fall die Bedingungen für eine zuverlässige Messung weit günstiger liegen. Hier handelt es sich ja nur um die Konstatierung der Gleichheit ent-

sprechender Abstände in den 2 Aufnahmen und nicht um die genaue Messung des Abstandes zwischen zwei unscharfen Linien. Die Fehlerquellen, die, wie weiter unten auseinandergesetzt wird, die Messungen mit dem Stufengitter so ausserordentlich erschweren, spielen daher eine kleinere Rolle, obwohl eine Messung, die nicht auf einer eingehenden Untersuchung der Intensitätskurven basiert, auch hier mit einiger Unsicherheit behaftet ist.

Fig. 5 (auf der Tafel) zeigt eine typische *p*-Aufnahme und zugleich eine feldlose Aufnahme. Als Beispiel einer Messung sei angeführt:

Platte 94 *a* und *b*.

Bild: | | | | 4686 (Vgl. Fig. 5*a* und *b* auf
4680 der Tafel).

Ohne Feld: $ax = 0{,}173$ mm. Mit Feld: $ax = 0{,}168$ mm.
$xb = 0{,}345$ » $xb = 0{,}335$ »

Für die senkrecht polarisierten Komponenten waren die experimentellen Schwierigkeiten wesentlich grösser, zunächst wegen der grösseren Komponentenzahl; zu Anfang der Untersuchung konnten wir daher für die *s*-Komponenten noch nicht an quantitative Messungen denken, sondern mussten uns mit qualitativen Schlüssen begnügen. Diese sind aber hier nur bei solchen Werten der Feldstärke möglich, die nahe dem oben genannten Werte 5140 Gauss liegen, welche — die Zerlegung als normal vorausgesetzt — für jede Komponente eine ganze Aufspaltung gleich dem Komponentenabstand 0,106 Å. E. geben würde. Die bei dieser Feldstärke zu erwartende Zerlegung ist in Fig. 2 erläutert; *A* zeigt die beiden starken Hauptkomponenten

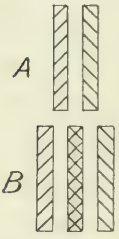


Fig. 2.

der unzerlegten Linie 4686 in 2 verschiedenen Schraffierungen; ihre Breite ist dem theoretischen Werte entsprechend gezeichnet; *B* zeigt ihre Zerlegung, die als ein Triplet erscheinen muss, indem die beiden inneren Komponenten an dieselbe Stelle kommen.

Mit der Lummerplatte müsste also eine Aufnahme der *s*-Komponenten bei der erwähnten Feldstärke, unter Voraussetzung normaler Zerlegung, ebensolche äquidistante Linien, wie eine feldlose Aufnahme zeigen, aber gegen die feldlosen um $^1/_4$ Ordnungsabstand verschoben. Unser Gedanke war zunächst Aufnahmen bei verschiedenen Feldstärken in der Nähe des erwähnten ausgezeichneten Wertes zu vergleichen, um zu sehen, ob ein solches Bild erhalten würde, und bei welcher Feldstärke die Linien dann am schärfsten würden; daraus würde man qualitative Schlüsse betreffend der Aufspaltung ziehen können. Mit der Genauigkeit, die hierdurch zu erreichen war, wurde die Aufspaltung bei diesen Werten der Feldstärke tatsächlich als normal gefunden (siehe Fig. 4*c* auf der Tafel). Die Bilder waren aber auch für die erwähnte ausgezeichnete Feldstärke nicht so scharf, wie die Bilder der unzerlegten Linie. Ob diese Unschärfe auf ein anomales Verhalten im Magnetfelde zurückzuführen ist, ist jedoch beim jetzigen Standpunkt der Untersuchung nicht zu entscheiden, weil schon eine verschiedene Intensitätskurve der beiden Linien in Abwesenheit des Magnetfeldes dasselbe Resultat herbeiführen würde. Eine solche Verschiedenheit ist um so mehr zu erwarten, als die Wirkung äusserer elektrischer Kräfte auf die beiden Komponenten einen verschiedenen Typus besitzt. [1] Übrigens könnte, selbst wenn die Linien unter idealen Erregungs-

[1] Vgl. H. A. Kramers, l. c. p. 348. Siehe auch Kramers: Zeitschr. f. Phys. **3**, 199, 1920.

bedingungen ein normales Verhalten im Magnetfelde zeigen würden, eine zunehmende Unschärfe beim Anwachsen des Feldes von einer vergrösserten Störung durch die bei der Anwesenheit des Feldes geänderten Entladungsbedingungen hervorgerufen werden.

Im Laufe der Untersuchung gelang es aber die Versuchsbedingungen in solcher Weise zu ändern, dass die Linien sowohl ohne wie mit Magnetfeld so viel schärfer wurden, dass man doch auf mehr quantitative Resultate hoffen durfte. Deshalb wurde zum Stufengitter übergegangen, wo der Ordnungsabstand grösser ist. Die damit erhaltenen Aufnahmen gestatten natürlich auch qualitative Schlüsse, wie es durch Fig. 3 erläutert wird. Fig. 3 *A* zeigt schematisch eine feldlose Aufnahme mit dem Stufengitter ungefähr in Doppelordnungsstellung für 4686; *a* und *b* sind die beiden 0,106 Å. E. von einander entfernten Hauptkomponenten dieser Linie, *c* und *d* dieselben Komponenten im nächstfolgenden Spektrum des Stufengitters; die Länge der Linien in der Figur soll ihre relative Intensität, unter Voraussetzung gleicher Intensität der beiden Komponenten, angeben, wie sie aus der durch die Kurve angedeuteten Intensitätsverteilung des Stufengitters zu erwarten ist. Fig. 3 *B* zeigt das dem Fig. 2 *B* entsprechende Triplet, das bei der Feldstärke 5140 Gauss zu erwarten ist, während *C* einer um 20 % grösseren Feldstärke entspricht. Auch mit dem Stufengitter

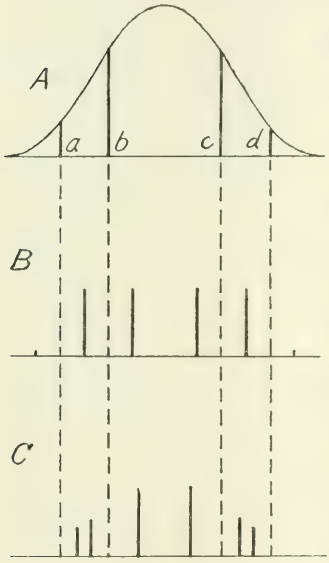


Fig. 3.

wurden die qualitativen Erwartungen bestätigt, wie es z. B. aus der Reproduktion Fig. 6 (auf der Tafel) hervorgeht. Für solche qualitative Untersuchungen wurde übrigens meist die hierfür etwas günstigere Einzelordnungsstellung gewählt. Dagegen wurde die beschriebene Doppelordnungsstellung für die ersten quantitativen Messungen benutzt, wo der Abstand der innersten Komponenten der aufeinander folgenden Triplets ausgemessen wurde. Diese Ausmessungen, die sich auf Werte der Feldstärke bis auf ca. 7000 Gauss erstreckten, zeigten auch, dass die Aufspaltung von der Grössenordnung der normalen war, — die Abweichungen waren nicht über 10 % —, aber bei der Unschärfe der Linien kommt besonders die Korrektion für die von der Intensitätsverteilung des Stufengitters herrührende Verschiebung der Linien hier stark zur Geltung, und diese ist ohne Kenntnis der Intensitätsverteilung in den Linien selbst nicht leicht zu ermitteln. [1]

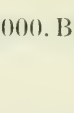
Abgesehen von Berücksichtigung dieser Korrektion gestattet aber diese Messmethode nicht die Aufspaltung der 2 Komponenten einzeln zu ermitteln. Dafür muss man die Vergleichslinien, hier am besten die *Al*-Linie 4663, heranziehen. Solche Messungen sind auch in grösserer Zahl ausgeführt. Als Beispiel einer solchen Messung sei angeführt:

Platte 102 *a* und *b*.

) Feldstärke $H = 0$. Bild | | | | 4686 (*He*) (vgl. Fig. 6 *a* auf
| 4663 (*Al*) der Tafel)
x

Abstand $ax = 0{,}256$ mm
$xb = 0{,}210$ mm

[1] In diesem Zusammenhang möchte darauf aufmerksam gemacht werden, dass es in unserem Falle nicht möglich ist diese Verschiebung in einer entsprechenden einfachen Weise zu ermitteln, wie Merton in einer neulich erschienenen Arbeit (Proc. Roy. Soc. **97**, 307, 1920) es gethan hat.

b) Feldstärke $H =$ ca. 5000. Bild 

4686 (vgl. Fig. 6*b* auf der
4663 Tafel)

(*x*: Lage der unzerlegten *Al*-Linie).

Abstand $ax = 0{,}138$ mm

$xb = 0{,}121$ mm

Aufspaltung der *Al*-Linie 0,123 mm.

Hieraus $\Delta\lambda_a = 0{,}118$ mm, $\Delta\lambda_b = 0{,}099$ mm.

Die angeführte Messung gibt also für die eine (die langwellige) Komponente eine fast normale Aufspaltung, für die andere dagegen eine um ca. 20 % kleinere Aufspaltung, und ähnliche Resultate haben wir im grossen und ganzen durch alle unsere Messungen der *s*-Komponenten bei Feldstärken dieser Grössenordnung erhalten, indem wir, abgesehen von den Schwankungen der einzelnen Messungen, die innerhalb etwa 20 % liegen, immer für die langwellige Feinstrukturkomponente eine rein normale Aufspaltung bekamen, für die kurzwellige dagegen eine Lage der gemessenen Zeeman-Komponente, die einer etwas kleineren Aufspaltung entsprechen würde. Indessen darf bei der grossen Bedeutung der vielen Fehlerquellen doch nicht behauptet werden, dass die so gefundene Abweichung reell ist. Zunächst gibt die Intensitätsverteilung des Stufengitters bedeutende Verschiebungen der unscharfen Linien, die auch, wenn die Lage dieser Linien auf der Intensitätskurve des Stufengitters bekannt wäre, nicht ohne Kenntnis der Intensitätsverteilung der Linien selbst genau zu berechnen wären; besonders muss man darauf vorbereitet sein, dass eine eventuelle verschiedene Intensitätsverteilung der beiden Komponenten, die wie erwähnt durch die Anwesenheit äusserer elektrischer Kräfte hervorgerufen werden könnte, eine verschiedene Verschiebung geben würde. Weiter kommen subjektive Schwie-

rigkeiten bei der Einstellung auf unscharfe naheliegende Linien, wo Kontrastwirkungen und ähnliches störend wirken, in Betracht. Damit man hoffen kann, hier noch weiter zu kommen, muss jedenfalls zum Photometrieren der Schwärzung übergegangen werden, das wir aber, wie erwähnt, für eine spätere Arbeit vorbehalten wollen.

Aus allen Aufnahmen sowohl der parallel wie der senkrecht polarisierten Komponenten bei Feldstärken bis auf ca. 6000 Gauss geht also hervor, dass die beiden starken Komponenten 4685,81 und 4685,71 unabhängig jede als in ein Triplet zerlegt erscheinen, das hinsichtlich der Polarisation völlig normal und hinsichtlich der Aufspaltung jedenfalls nahe normal ist. Damit ist also sehr warscheinlich gemacht, dass das Zerlegungsbild für diese Felder von einem wesentlich anderen Typus als dasjenige der Alkalidublette ist und, soweit die bisherige Genauigkeit reicht, mit den Voraussagen der Theorie übereinstimmt.

Auf die Untersuchung der Zerlegung auch bei grösseren Feldstärken haben wir viel Arbeit verwendet, aber die experimentellen Schwierigkeiten werden hier bedeutend grösser. Von den bisherigen Resultaten bei grösseren Feldstärken sei doch erwähnt, dass wir besonders eine Reihe von Bildern der *p*-Komponenten bei Feldstärken bis ca. 20000 Gauss mit der Lummerplatte aufgenommen haben; ein Beispiel ist in Fig. 4*d* (auf der Tafel) gezeigt. Diese zeigen eine geringe allmähliche Änderung des Bildes bei wachsender Feldstärke, die eine Verminderung des Abstandes der Feinstrukturkomponenten entsprechen würde und besonders eine Verschiebung der kurzwelligen dieser Komponenten. Bei der Diskussion der Ursache dieser Änderung muss aber die grosse Möglichkeit für die Ver-

stärkung äusserer störender Wirkungen durch das Wachsen des Magnetfeldes berücksichtigt werden. Besonders muss an den von Wien[1] entdeckten Effekt — die Wirkung der Lorentzkräfte auf ein emittierendes Atom, das sich nicht parallel den Magnetkraftlinien bewegt — gedacht werden. Diese Kraft steht senkrecht auf der Magnetkraft, und für einen solchen Fall liegt eine detaillierte Diskussion des theoretisch zu erwartenden Effekts noch nicht vor.

Der Untersuchung der *s*-Komponenten bei grösseren Feldstärken stehen noch grössere Schwierigkeiten im Wege. Man könnte sich wohl denken, dass qualitative Schlüsse über den Typus der Aufspaltung für solche Feldstärken, die einfache Multipla der oben erwähnten ausgezeichneten Feldstärke (5140 Gauss) sind, zu erhalten wären. Einige Aufnahmen bei der doppelten dieser Feldstärke waren aber nicht scharf genug, um einigermassen sichere Schlüsse zu erlauben.

Anhang.

Mit kleinen Änderungen gestattet die beschriebene Zelle auch die gleichzeitige Beobachtung der Zeeman- und Stark-Effekte mit parallelen Feldern, ein theoretisch sehr wichtiger und interessanter Fall.

Dafür wurde eine Zelle mit etwas grösserem Elektrodenabstand hergestellt, und ihre Aluminiumkathode so geformt, dass sie etwas in die Quarzröhre *F* (Fig. 1) hineinragte, damit man die Stelle, wo die elektrische Feldstärke die nötige Grösse hat, der Beobachtungsröhre gegenüber verlegen konnte. Wir sind hiermit noch nicht über die Vorversuche hinausgekommen, haben aber für die Linie 4922 des gewöhnlichen Heliumspektrums sicher festgestellt, dass

[1] W. Wien: Ber. d. Berlin. Akad. d. Wiss. **48**, 70, 1914.

der STARK- und der ZEEMAN-Effekt unabhängig von einander verlaufen, entsprechend dem, was man für die Feinstrukturkomponente der Wasserstoff- und Helium-Funkenlinien — welche Komponenten nach der SOMMERFELD'schen Theorie ja den gewöhnlichen Linien der anderen Spektren entsprechen — theoretisch zu erwarten hat.[1] Für die Linie 4686 haben wir noch keine entscheidenden Resultate.

Zusammenfassung.

Die Arbeit bezweckte eine Prüfung der Theorie der magnetischen Zerlegung der Linien der wasserstoffähnlichen Spektren. Für kleinere Feldstärken waren die Resultate sowohl hinsichtlich der Polarisation, wie hinsichtlich der Lage der beobachteten Komponenten innerhalb der erreichten Genauigkeit vereinbar mit der Erwartung der Theorie, nämlich dass jede Komponente der Feinstruktur der betreffenden Linien eine von den anderen Komponenten ungestörte normale ZEEMAN-Zerlegung geben soll. Bei grösseren Feldstärken treten bei den Messungen allmählich wachsende Abweichungen von den theoretischen Erwartungen hervor, die aber voraussichtlich auf die bei Anwachsen des Magnetfeldes unvermeidbaren Störungen durch elektrische Felder zurückgeführt werden können. Jedenfalls scheint es sichergestellt, dass der Zerlegungstypus der betreffenden Linien wesentlich von dem Typus des Alkalidublets verschieden ist. Es ist beabsichtigt die Arbeit durch Heranziehung photometrischer Untersuchungen weiterzuführen.

Kopenhagen, 19. Novbr. 1920.

[1] N. BOHR: Kgl. D. Vid. Selsk. Skr. Nat.-Math. Afd. (8) IV 1, p. 92, 1918.

Færdig fra Trykkeriet d. 29. Januar 1921.

Erklärung der Tafel.

Fig. 4. Aufnahmen mit der Lummerplatte (Platte und Dispersionsprisma gekreuzt). Die *He*-Funkenlinie 4686 ist durch Pfeile unten markiert; die überexponierte Linie links ist *He* 4713, die scharfe Linie rechts ist *Al* 4663, die unscharfe Linie weiter rechts ist unbekannten Ursprunges (Ältere, noch nicht ganz reine Aufnahmen ohne die später benutzten *Zn*-Linien.)

a. Feldlose Aufnahme. Die 2 starken Feinstrukturkomponenten sind gut getrennt.

b. Aufnahme der *p*-Komponenten bei $H = 5100$ Gauss. Fast das gleiche Aussehen, wie die feldlose Aufnahme (Vgl. S. 16).

c. Aufnahme der *s*-Komponenten bei $H = 5100$ Gauss. Äquidistante Linien um $^1/_4$ Ordnungsabstand gegen die feldlosen verschoben, was durch Vergleich mit der ebenfalls normal aufgespaltenen *Al*-Linie zu konstatieren ist. (Vgl. S. 19).

d. Aufnahme der *p*-Komponenten bei $H =$ ca. 15000 Gauss. Feinstrukturkomponenten fast verschmolzen. (Vgl. S. 23).

Fig. 5 und 6. Aufnahmen mit dem Stufengitter (Gitter und Dispersionsprisma gekreuzt.)

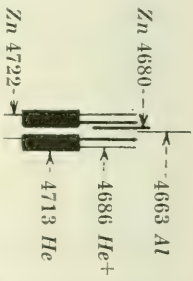


Fig. 5a. Feldlose Aufnahme. Die Linien können mittelst der beistehenden Figur identifiziert werden. 4686 ist nicht genau in Doppelordnungsstellung, weshalb die oberste der auf dieser Figur dargestellten 4 Feinstrukturkomponenten der 2 aufeinander folgenden Ordnungen auf der Aufnahme sehr schwach ist. (Vgl. S. 13).

b. Aufnahme der *p*-Komponenten bei $H = 5100$ Gauss. Genau das gleiche Aussehen wie Fig. 5a mit der Ausnahme, das die *Zn*-Linie 4722 aufgespaltet ist. Ihre *p*-Komponenten haben halb-normale Aufspaltung. (Vgl. S. 17).

Die Aufnahmen Fig. 5a und 5b sind unmittelbar nach einander genommen.

Fig. 6a. Feldlose Aufnahme (ohne *Zn*-Linien); 4686 in Doppelordnungsstellung.

b. Aufnahme der *s*-Komponenten bei $H = 5100$ Gauss. Von den nach S. 22 zu erwartenden 2 Triplets fallen die beiden äusseren Komponenten wegen zu geringer Intensität fort, die übrigen Komponenten sind ungefähr gleich intensiv, alles in Übereinstimmung mit der Fig. 3 B.

Die Aufnahmen Fig. 6a und 6b sind unmittelbar nach einander genommen.

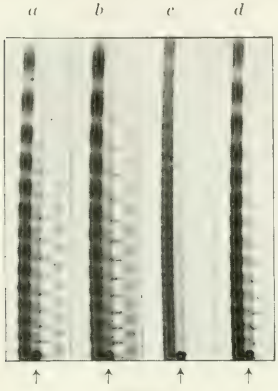


Fig. 4.

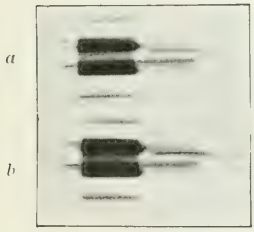


Fig. 5.

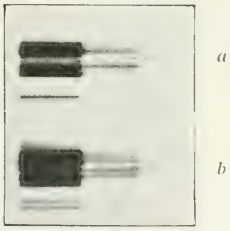


Fig. 6.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 12.

ÜBER DIE UNTERSCHEIDUNG ZWISCHEN ELEKTROLYTISCHER UND METALLISCHER STROMLEITUNG IN FESTEN UND GESCHMOLZENEN VERBINDUNGEN

VON

G. HEVESY

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Während der Nachweis leicht erbracht werden kann, dass die Träger des elektrischen Stromes in den Metallen in überwältigendem Masse die Elektronen, wogegen es in heteropolaren Verbindungen, vom Typus des Kochsalzes, die materiellen Träger sind, bietet die Entscheidung zuweilen Schwierigkeit, wenn nämlich Verbindungen von nicht ausgeprochen heteropolaren Charakter, wie z. B. Oxyde, Sulfide, Selenide u. s. w. betrachtet werden. Will man, wie das in einer folgenden Abhandlung versucht wird, aus Leitfähigkeitsdaten auf den Charakter des Gitteraufbaus schliessen, nämlich wie weit Ionen und wie weit Molekülgitter vorliegen, so muss vorher der Beweis des Vorliegens »rein« elektrolytischer Leitung eindeutig erbracht worden sein. Von J. Koenigsberger[1], dem und seiner Mitarbeitern wir die Erforschung der Eigenschaften der variablen Leitern — worunter metallische Leiter bezeichnet werden, deren Widerstand und Temperaturkoefficient mit der Temperatur stark variiert — hauptsächlich verdanken, sind verschiedene Eigenschaften der Leiter zur Entscheidung der Natur der Leitfähigkeit herangezogen worden, so das thermo- und magnetogalvanische Verhalten, die Temperaturkurve des Widerstandes und die Lichtemission. In dem Folgenden wird

[1] J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. 14, 643, (1913); Jahrb. f. Rad. 11, 123, (1914), Koenigsberger, O. Reichenheim, K. Schilling, Phys. Zeitschr. 12, 1139, (1911), u. s. w.

gezeigt, dass sowohl die absolute Grösse des Widerstandes, wie insbesonders die Änderung des Widerstandes beim Schmelzpunkt, häufig einen eindeutigen Schluss auf die Natur der Leitfähigkeit zulässt, dass die Ermittlung welcher Teil des Stromes durch Ionen und welcher durch Elektronen befördert wird, quantitativ erfolgen kann, sobald es möglich ist Messungen über die Grösse der Selbstdiffusion in der betreffenden Verbindung anzustellen, was sowohl beim PbS, beim PbO, wie beim gleichfalls interessanten Fall des ThO_2 mit der Hilfe radioaktiver Methoden möglich ist. Während bei der Behandlung der Elektrizitätsleitung in Metallen die Frage des Transportes der Materie beim Stromdurchgang als zumindest minimal in der Regel nicht in Betracht gezogen wird, fördert die Betonung, dass die Elektrizitätsleitung auch in Metallen von einem, allerdings sehr geringen, Materietransport begleitet wird (siehe S. 21) das Verständniss der gemischten Leitung und gestattet einen einheitlichen Überblick der Elektrizitätsleitung in festen und flüssigen Medien. In diesem Zusammenhang wird gezeigt, dass die älteren Versuche, die den Nachweis des Materietransportes bei der Leitung in Metallen nicht erbringen konnten, nicht geeignet waren die Frage zu entscheiden, und dass die neuesten an Amalgamen angestellten Versuche im Sinne des stattfindenden Materietransportes zu deuten sind.

Die obere Grenze der Leitfähigkeit elektrolytisch leitender Substanzen.

a. Vorwiegend metallisch leitende Verbindungen.

Es lässt sich eine obere Grenze der möglichen elektrolytischen Leitfähigkeit angeben. Ist der Widerstand der Substanz geringer als der dieser Grenze entsprechende, so

lässt sich unmittelbar auf eine vorwiegend durch Elektronen bewirkte Leitung schliessen. Die obere Grenze der Leitfähigkeit wird im Falle eines vollständig dissociierten Salzes erreicht, deren Ionen eine möglichst hohe Wertigkeit haben und bei ihrer Bewegung auf einen möglichst geringen Reibungswiderstand treffen. Diesem Falle entsprechen am ehesten die geschmolzenen Chloride. Man findet hier spezifische Leitfähigkeiten die 3 Ohm^{-1} erreichen, im Falle des Silberchlorids sogar 5 Ohm^{-1}. Hier ist der dissociirte Anteil jedenfalls ein so grösser, dass er mit keiner Grössenordnung übertroffen werden kann, die Zähigkeit ist bereits kleiner als die des Wassers bei Zimmertemperatur und auch der andere den Reibungswiderstands des Ions bestimmende Faktor, die Ionengrösse, hat die unterste Grenze erreicht, denn wesentlich kleiner als die Alkaliionen ist nur das $H^{\cdot}$-Ion, und $H^{\cdot}$-Ionen sind in Krystallen oder in Schmelzen stets nur in minimalen Mengen vorhanden. Treffen wir geschmolzene Substanzen, deren Leitfähigkeit die der obenerwähnten Schmelzen übertrifft, so lässt sich ohne weiteres behaupten, dass in diesen der Strom im wesentlichen von Elektronen befördert wird, so z. B. im Falle des geschmolzenem Cu_2S das am Schmelzpunkte eine Leitfähigkeit von $1.3.10^3$ Ohm^{-1} aufweist.[1]

Wenn bereits der geringe Widerstand des flüssigen Cu_2S das Vorliegen eines vorherrschend elektrolytischen Leiters ausschliesst, kann das vorzüglich leitende feste Cu_2S um so weniger als ein vorwiegend elektrolytischer Leiter angesprochen werden. Die Beweglichkeit der Ionen wird beim Erstarren der Schmelze meistens um mehrere Zehnerpotenzen erniedrigt und auch in den Fällen, in denen der Widerstand beim Erstarren nur eine geringe Zunahme erfährt,

[1] Bornemann und v. Rauschenplat, Metall. 9, 515, (1912).

wie z. B. in dem der Silberhalogenide[1], oder des Kaliumbichromats ist etwa 400° unterhalb des Schmelzpunktes der Widerstand im festen Zustande zumindest 10^4 mal grösser als im flüssigen. Würden im festen Cu_2S allein Ionen den Strom leiten, so müsste sein Widerstand bei Zimmertemperatur zumindest mit neun Zehnerpotenzen grösser sein als er in der Tat ist.

Aus dem Fehlen der Polarisation[2] bei der Kupfersulfür-Elektrolyse, aus dem positiven Temperaturkoefficienten des Widerstandes[3] des festen Cu_2S, ferner aus den optischen Eigenschaften würde auf die ausschlieslich metallische Leitfähigkeit des Kupfersulfürs geschlossen. Andererseits haben andere Forscher deutliche Polarisation, sowie die kathodische Abscheidung minimaler Kupfermengen bei der Elektrolyse des Cu_2S festgestellt[4]. Da es für das Verständniss der Elektrolyse fester Verbindungen von Belang ist, seien die Ursachen dieser verschiedenen Befunde im Folgenden erörtert. Die Ursachen warum nicht einmal ein minimaler Materietransport bei dem Stromdurchgang durch

[1] Im Falle des Ag I sogar eine Abnahme.

[2] Braun, Ann. d. Phys. **1**, 95, (1877); Pogg. Ann. **153**, 556, 1874. F. Streinitz, Ann. d. Phys. **3**, 1, (1900); **9**, 854, (1912); W. Mönch, N. J. f. Min. Bldb. **20**, 365, (1905); O. Weigl, ebenda **21**, 325, (1908).

[3] H. Buff und Th. du Moncei, Lieb. Ann. **102**, 283, (1857); C. R. **81**, 514, (1857); J. Guinchant, C. R. 134, 1224, (1910).

[4] Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 281, 1851; G. Bodländer und K. S. Idazewski, Z. f. Elektrochem. II, 168, (1905). Die Deutung des Auftretens oder Ausbelibens geringe Polarisationsströme erheischt besondere Vorsicht, denn einerseits können geringe Polarisationsströme durch Thermoströme vorgetauscht werden (J. Koenigsberger, loc. cit.), anderseits genügt häufig die Depolarisation um bedeutende Polarisationen auf die minimalsten Werte zu reduzieren. Bei der Elektrolyse vom festen Silbersulfat bei etwa- 70° wird eine Polarisation von 1.3 Volt gefunden. (Haber und Zawadzki (Z. phys. Chem. **78**, 223, 1912), bei Zimmertemperatur findet man dagegen 1 Min. nach Unterbrechung des, hier viel kräftigeren, Polarisationsstromes nur noch eine Polarisation von 50 Millivolt.

metallisch leitende Verbindungen — und auch durch Metalle (s. S. 21) — sich nachweisen lässt, ist neben der ausserordentlich geringen Beweglichkeit der Ionen im festen Zustand die, dass, sobald neben der elektrolytischen eine kräftige metallische Leitfähigkeit vorhanden ist, der prozentische Anteil der materiellen elektrolytischen Leitung am gesamten Stromtransport und so auch der absolute Wert des ersteren, ein minimaler wird. Würde man zwischen zwei einander gegenüber liegenden Flächen eines Cu_2S Würfels von 1 ccm Rauminhalt eine Potentialdifferenz von 1 Volt anlegen, so würden nicht weniger als 1000 Amp. durch den Cu_2S Würfel fliessen. Es lassen sich demnach nur ganz geringe Potentialdifferenzen anlegen, die zum Nachweis eines Transportes von Materie bei der Leitung kaum genügen. Hittorf sowie Bodländer haben nun ein schlechtleitendes Cu_2S hergestellt, das einen spezifischen Widerstand von 10^3 Ohm hatte. An dessen Einheitswürfel konnte 1 Volt angelegt werden ohne dadurch eine zu starke Belastung des Leiters zu bewirken. Hier lagen die Bedingungen für den Transport der Materie unvergleichlich, etwa 10^6 mal, günstiger als im ersteren Falle und so wird es verständlich, dass am schlechtleitenden Cu_2S eine Polarisation, wie auch eine, wenn auch nur minimale, Kupferabscheidung nachgewiesen werden konnte, während keiner dieser Erscheinungen im Falle des gutleitenden Cu_2S angetroffen wurde. Auch bei dem namentlich bei Zimmertemperatur schlecht leitenden Ag_2S konnte eine schwache elektrolytische Leitung nachgewiesen werden[1].

Die vorwiegend metallische Elektrizitätsleitung in den Schwermetallsulfiden hängt wohl unzweideutig mit der geringen Elektronenaffinität des Schwefels zusammen, der

[1] K. Bädeker, Ann. d. Phys. 22, 758, (1907).

Stromtransport erfolgt hier unvergleichlich leichter durch die leicht abspaltbaren Elektronen als durch die materiellen Träger, es zeigt sich auch ein grober, doch deutlicher Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit der Sulfide und der Stärke des photoelektrischen Stromes den sie bei Belichtung liefern. Eine genauer Parallelismus ist schon deshalb nicht zu erwarten, da die Intensität des Photostromes von der mechanischen Struktur der Verbindung abhängt. Versuche über die Anregungsgrenze des Photostromes, die einen Vergleich zwischen dieser und der Leitfähigkeit ermöglichen würden, liegen nicht vor.

Reihenfolge der abnehmenden Leitfähigkeit bei Zimmertemperatur.	Reihenfolge der Intensität des Photostromes durch das Licht eines Zinkfunkens erregt [1].
PbS	PbS
FeS_2	Cu_2S
CuS	CuS
Cu_2S	Ag_2S
Ag_2S	FeS_2
FeS	FeS
CdS	CdS
CoS	CoS

Die Erdalkalisulfide, die nur einen verschwindend kleinen Photostrom beim Belichten liefern[2], zeigen vermutlich auch nur eine minimale metallische Leitfähigkeit.

Die obengenannten Sulfide sind auch durch starke Absorption im sichtbaren Gebiet und durch geringe Bildungswärme ausgezeichnet. Während die Selenide und noch mehr die Telluride metallischere Eigenschaften aufweisen als die Sulfide, finden wir beim Übergang zu den Oxyden eine Reihe von Verbindungen, welche gleichfalls metallisch leiten, doch ist das Verhältnis der metallischen

[1] Siehe A. L. Hughes, Photo-Electricity, Cambridge 1914, S. 110.

[2] G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 69, 708, (1898), vgl. auch R. Gudden und R. Pohl, Z. f. Phys. 2, 191, 1920.

Leitfähigkeit zu der elektrolytischen hier häufig[1] eine viel kleineres als im Falle der Sulfide. Der Sauerstoff hat eine grössere Elektronenaffinität als der Schwefel, die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen ist grösser als die der Sulfide, auch sind die optischen Eigenschaften der erst genannten weniger metallisch.

Im Falle des *Cu O* lässt sich aus der Grösse des spezifischen Widerstandes noch auf eine vorwiegend metallische Leitfähigkeit schliessen. 10° unterhalb des Schmelzpunktes hat es einen specifischen Widerstand von kaum $^1/_{10}$ Ohm[2], 300° unterhalb des Schmelzpunktes 4 Ohm, bei 500° etwa 100 Ohm. Ein so kleiner Widerstand schliesst das Vorliegen einer vorwiegend elektrolytischen Leitung aus. Die photoelektrische Anregbarkeit[3] des *Cu O* ist etwa die gleiche wie die des Kupfers.

Auch im Falle des *Cd O* lässt sich die Entscheidung sofort zu Gunsten der metallischen Leitung fällen, da hier bereits bei Zimmertemperatur die Leitfähigkeit 800 Ohm $^{-1}$ erreicht; neben der grossen metallischen Leitfähigkeit verschwindet die elektrolytische.

Sobald wir jedoch zu den schlecht leitenden Oxyden übergehen, wird der Materietransport neben der Elektronenleitung immer leichter nachweisbar. *Pb O* hat bei 100° unterhalb seines Schmelzpunktes, bei der höchsten untersuchten Temperatur nur eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2.10^{-4}$ Ohm^{-1}, da das vorwiegend elektrolytisch leitende *Na Cl*

[1] Eine Ausnahme macht das vorzüglich metallisch leitende PbO_2, doch zeigt diese Verbindung eine kräftige Absorption im sichtbaren Gebiet und wird photoelektrisch ebenso stark angeregt wie etwa *Al* (W. Wilson, Ann. d. Phys. 23, 107, (1907).

[2] F. Horton. Phil. Mag. 11, 505, 1901.

[3] Hallwachs, C. R. Congrès Radioligie, S. 2, (1910); vergl. auch Hughes, Phil. Mag. 24, 308, (1912).

100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von 1.10^{-4} Ohm^{-1} aufweist, so kann im Falle des *Pb O* der elektrolytische Stromtransport womöglich schon überwiegend sein.[1] Hier wurde von Horton schon eine geringe Polarisation beim Stromdurchgang festgestellt, während derselbe keine Spur einer Polarisation bei der *Cu O* Elektrolyse fand.

Beim Nernststift finden wir bereits 2000° unterhalb seines Schmelzpunktes nur noch einen spez. Widerstand von 46 Ohm, der eine vorwiegend elektrolytische Leitung ausschliesst[2]. Die Gesamtleitfähigkeit des Nernststiftes nimmt mit zunehmender Temperatur verhältnismässig wenig zu, bei 2200° finden wir noch einen specif. Widerstand von 0,6 Ohm, da der Widerstand, auf welchen die Ionen bei ihrer Bewegung stossen, mit zunehmender Temperatur stark abnimmt, muss der elektrolytische Anteil der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur hier beträhtlich anwachsen. In der Tat wird beim Stromdurchgang durch einen weissglühenden Nernstsstift sowohl eine schwache Sauerstoffentwicklung wie Polarisation nachgewiesen.[3]

Dieselbe Überlegung gilt in noch stärkerem Masse für den Auerstift, wo wir bei 1170° noch einen Widerstand von 640 Ohm antreffen. Auch im Falle des $Th\,O_2$ ist eine genaue quantitative Ermittlung des elektrolytischen Anteils der Stromleitung nach der auf auf Seite 13 besprochenen Methode möglich.

Besondere Erwähnung bedarf der Fall des mit Joddampf behandelten Kupferjodürs, dessen Leitfähigkeit nach den

[1] 200° unterhalb seine Schmelzpunktes beträgt die Leitfähigkeit des *Pb O* 10^{-4} Ohm^{-1}, das $Pb\,Cl_2$ weist gleichfalls 200° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von 6.10^{-4} Ohm^{-4} auf.

[2] Vgl. dazu J. Koenigsberger, Phys. Zeitschr. 14, 693, (1913); A. Weissenberger, Ann. d. Phys. 49, 481, (1916).

[3] E. Bose, Ann. d. Phys. 9, 164, (1902); vgl. auch W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 5, 41, (1899).

Beobachtungen Bädekers[1] bei 18° den hohen Wert von 93 bei 70° den von 202 Ohm^{-1} erreicht. Auch hier lässt die Grösse des Widerstandes das Vorliegen einer ganz vorwiegend metallischen Leitung erkennen, das auch durch Heranziehen des Halleffektes erbracht werden konnte[2]. Die elektrolytische Leitfähigkeit des *Cu I* dürfte bei 18° 10^{-4} Ohm^{-1} nicht überschreiten, einen Wert wie er im Falle des *Ag I* gleichfalls 500° unterhalb seines Schmelzpunktes gefunden wird.[3]

b. Vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen.

Hier sollte das Faradaysche Gesetz weitgehend erfüllt sein, doch stösst man bei der Prüfung der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes meistens auf sehr grosse Schwierigkeiten; die hängen zum Teil damit zusammen, dass man feste Elektrolyte von hohem Widerstand mit keiner grossen Stromdichte elektrolysieren kann. Wird nun mit kleiner Stromdichte elektrolysiert, so haben die Elektrodenprodukte reichlich Zeit um mit dem Salz in Wechselwirkung zu treten. Dieselbe Störung tritt auch bei der Elektrolyse geschmolzener Salze auf, nur kann sie dort durch Verwendung entsprechend hoher Stromdichten vermieden werden.

Eine andere, häufig unüberwindliche Schwierigkeit bereitet die kathodische Bildung von metallischen Dendriten die in kurzer Zeit anwachsen und sich im festen Salz verbreitend bald eine metallische Verbindung zwischen den

[1] K. Bädeker, Ann. d. Phys. (IV) 22, 756, (1907); 29, 566, (1909). Der von Bädeker fürs »reine« *Cu I* gefundene Wert von 0,045 Ohm^{-1} dürfte jedenfalls schon zum Teil durch eine Elektronentransport hervorgerufen sein.

[2] N. Steinberger, Ann. d. Phys. (IV) 35, 1009, (1911).

[3] C. Tubandt, und E. Lorenz, Zeitsch. phys. Chem. 87, 522, (1914).

Elektroden erzeugen. Die Elektrolyse konnte immerhin in einigen Fällen mit quantitativer Stromausbeute durchgeführt werden, so im Falle des Bariumchlorids von Haber und Tolloczko[1] in dem von Silberjodid von Bruni und Scarpa[2], vom Silberchlorid, -bromid und -jodid von C. Tubandt und E. Lorenz[3]. In ersterem Falle wurde die Menge Bariumchlorür (*Ba Cl*), das durch sekundäre Umsetzung des kathodisch gebildeten Bariums mit Bariumchlorid entsteht, bei den Silberhaloiden die Gewichtsdifferenz einer Silberanode vor und nach der Elektrolyse bestimmt. In neuester Zeit ist es C. Tubandt und S. Eggert[4] gelungen festes Silbernitrat, wie auch festes Bleichlorid, -bromid und -jodid mit nahezu theoretischer Stromausbeute zu elektrolysieren; es gelang dies durch Heranziehen der bedeutungsvollen Wahrnehmung von C. Tubandt und E. Lorenz, wonach bei der Elektrolyse von regulärem Jodsilber das Metall in verhältnissmässig kohärenter Form zur Abscheidung gelangt. Die erwähnten Elektrolyte kombinieren nun Tubandt und Eggert mit regulärem Jodsilber und schliessen damit jede kathodische Metallabscheidung in den betreffenden Elektrolyten selbst aus.

Ionen, welche in der festen Verbindung unter der Einwirkung elektrischer Kräfte verhältnissmässig leicht beweglich sind, lassen sich auch infolge der Molekularbewegung entsprechend leicht verschieben. Im letzteren Falle handelt es sich jedoch lediglich um einen Platzwechsel der Ionen im festen Salz, um eine »Selbstdiffusion«, zu einer störenden Dendritbildung wie bei der Elektrolyse kann es hier nicht

[1] Zeitschr. anorg. Chem. 41, 407, (1904).
[2] Rend. della R. Accad. dei Lincei, 22, 438, (1917).
[3] Zeitschr. phys. Chem. 87, 572, (1914).
[4] Zeitschr. anorg. Chem. 110, 196, (1920).

kommen. Solche Selbstdiffusionsgeschwindigkeiten lassen sich nun experimentell, sowohl im Falle des Bleis, Wismuths wie der Thoriumverbindungen bestimmen. Der bekannte Zusammenhang zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Ionenbeweglichkeit erlaubt die Berechnung der Beweglichkeit der betreffenden Ionen im festen Salz aus deren Diffusionskonstante und somit auch die Leitfähigkeit, die zu erwarten wäre falls der Strom ausschliesslich von diesen Ionen befördert würde. Der Verfasser hat die Diffusionsgeschwindigkeit eines radioaktiven Bleichlorids in inaktivem, gleichfalls festem, Bleichlorid gemessen und dieselbe mit der in Einklang gefunden die sich auf Grund der Leitfähigkeit des Chlorbleis unter der Voraussetzung erwarten lässt[1], dass sie eine elektrolytische ist. Dieselbe Methode kann auch zur Entscheidung herangezogen werden, wie weit die Leitfähigkeit des festen Bleioxyds eine elektrolytische ist. *Pb O* hat[2] bei 787°, also 100° unterhalb seines Schmelzpunktes eine Leitfähigkeit von $8 \cdot 2.10^{-4}$ Ohm^{-1}, währe sie eine überwiegend elektrolytische, dann sollte die Selbstdiffusionskonstante des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions im *Pb O* bei dieser Temperaturrund 10^{-3} cm^2/Tag betragen. Die Ausführung dieses Versuche erfordert eine sehr lange Zeit, desgleichen die Messung der Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des *Th* in festem $Th O_2$, die gleichfalls eine Entscheidung darüber zulässt, wie weit die Elektrizitätsleitung im $Th O_2$ eine elektrolytische ist. Keiner der beiden Versuche konnte bis jetzt zum Abschluss gebracht werden, dagegen ist sowohl im Falle des *Pb O* wie des *Pb S*, gleichfalls mit der Hilfe radioaktiver Methoden, gelungen das Vorhandensein von $Pb^{\cdot\cdot}$ Ionen nachzuweisen.

[1] Hevesy. Zeitschr. f. Phys. 2, 148, (1920).
[2] Horton, Phil. Mag. 11, 505, (1900).

Der Austausch der Bleiatome zwischen geschmolzenem Blei und Bleichlorid, Blei und Bleioxyd, ferner zwischen Blei und Bleisulfid.

Bei einer früheren Gelegenheit konnte gezeigt werden, das wenn man aequimolekulare Mengen eines inaktiven und eines radioaktiven Bleisalzes, also z. B. gewöhnliches Bleinitrat und Radiobleichlorid in einem Lösungsmittel auflöst und dann die zwei Salze durch Krystallisation wiedertrennt die Hälfte der Radiobleiatome nunmehr als Nitrat, die Hälfte der Bleiatome als Chlorid vorliegt; es hat ein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen stattgefunden. Hat jedoch nur eine der Verbindungen keinen Salzcharakter, ist etwa das Blei in einen der beiden an ein Kohlenstoffatom gekettet, so findet kein Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Verbindungen statt. Die Bedingung eines stattfindenden Austausches ist die, dass beideBestandteile Bleiionen abspalten, und so lässt sich umgekehrt aus dem stattgefundenen Austausch darauf schliessen, dass die betreffenden Verbindungen mindestens zum Teil dissociiert sind, ohne allerdings daraus quantitative Schlüsse ziehen zu können.

a) Der Austausch	Blei geschmolzen.	Bleichlorid geschmolzen.

Dass zwischen festem Blei und den Bleiionen der umgebenden Lösungen ein Austausch der Atome stattfindet, wurde bereits früher nachgewiesen, nun ist eine feste Bleioberfläche mehr oder minder uneben und hat in verschiedenen Punkten womöglich ein anderes Potential, wodurch es zu Ausbildung von Localströmen kommt, deren Vorhandensein den Nachweis des stattgefundenen kinetischen

Austausches erschwert. Es war deshalb erwünscht den Austausch zwischen geschmolzenem Blei und geschmolzenem Bleichlorid zu untersuchen. Um bei niedrigerer Temperatur arbeiten zu können, ferner um die Wechselwirkung des Metalls mit der Schmelze (Metallnebelbildung) zurückzudrängen, wurde eine Schmelze von der Zusammensetzung 1 Mol $Pl\,Cl_2$ + 2 Mol $K\,Cl$ verwendet.

In einem Jenaglasrohr von 4 mm. lichte Weite wurde 2 g. mit *Th B* indiziertes metallisches Blei sowie die zweifach aequimolekulare Menge $Pb\,Cl_2$ und die vierfach aequimolekulare Menge $K\,Cl$ eingeschmolzen, das Röhrchen 10 Stunden hindurch bei 450° in einem elektrischen Widerstandsofen kräftig geschüttelt. Nach dem Erstarren wurde die Aktivität des dem Jenaglas entnommenen Bleis mit der des als Ausgangssubstanz dienenden indizierten Bleis verglichen, wobei folgende Zahlen erhalten worden sind:

Ursprüngliche Aktivität des *Pb*.	Aktivität des *Pb* nach dem Schütteln mit dem geschmolzenem Salz.
1	0,332
1	0,330
1	0,336
1	0,341
1	0,338

Im Falle eines vollständigen Austausch der Bleiatome zwischen den zwei Phasen hätte die Aktivität des mit der doppelt aequimolekularen Menge $Pb\,Cl_2$ behandelten Bleis 0,333 betragen sollen.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde vom aktivem Bleichlorid ausgegangen, und dieses, wie oben beschrieben, mit der zweifach aequimolekularen Menge von inaktivem Blei geschüttelt. Gemessen wurde die Aktivität des $Pb\,Cl_2$, $2\,KCl$ Gemisches vor und nach dem Zusammenbringen mit

dem geschmolzenem Blei. Wir erhielten die folgenden Aktivitäten:

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln mit dem geschmolzenen Metall.
1	0,330
1	0,337
1	0,328
1	0,330
1	0,336
1	0,339

b) der Austausch Blei geschmolzen. Bleioxyd geschmolzen.

Die Ausführung dieser Versuche verursachte grosse Schwierigkeiten, das Bleioxyd griff nämlich sowohl Porzellan, Quarz wie Magnesiagefässe an. Dickwandige Quarzröhren zeigten sich noch am widerstandsfähigsten, aktives Bleioxyd und inaktives Blei oder inaktives Bleioxyd und aktives Blei wurden im Verhältnisse von 1 : 3 aequivalenten im einem Quarzrohr untergebracht und unter ständigem Schütteln zum Schmelzen gebracht. Das Gemenge konnte, da die Röhren der sehr stark korrodierenden Wirkung des geschmolzenen Bleioxyds nicht länger standhielten, höchstens 10 Minuten lang in geschmolzenem Zustande bei etwa 950° gehalten werden. Die nach dem Zusammenschmelzen erhaltenen Aktivitäten waren die folgenden:

Ursprüngliche Aktivität des Metalles.	Schüttelzeit	Aktivität des Metalles nach dem Schütteln.
1	2	0,41
1	4	0,37
1	6	0,33
1	8	0,30
1	10	0,29
1	∞	0,25[1]

[1] Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

Ursprüngliche Aktivität des Salzes.	Schüttelzeit.	Aktivität des Salzes nach dem Schütteln.
1	2	0,44
1	4	0,42
1	6	0,37
1	8	0,35
1	10	0,30
1	∞	0,25[1]

[1] Berechnet unter der Voraussetzung eines vollständigen Austausches.

c) Der Austausch Blei geschmolzen. Bleisulfid geschmolzen.

Während sowohl das Bleichlorid wie das Bleioxyd nicht oder nur minimal im geschmolzenen Blei löslich sind, so dass die Trennung von Metall und Salz nach dem Erstarren leicht erfolgen kann, ist das Bleisulfid in geschmolzenem Blei löslich. Um nun das Bleisulfid nach dem Versuch vom Blei trennen zu können wurde die Schmelze, nachdem sie $^1/_2$ Stunde lang dicht am Schmelzpunkt gehalten wurde, längere Zeit hindurch auf etwa 1200° erhitzt, wobei das *Pb S* verdampfte und, in den kälteren Teilen der Röhre kondensiert, leicht entfernt werden konnte. Die Versuchsdauer von $^1/_2$ Stunde genügte hier, wo der Austausch in homogener Phase erfolgt, reichlich um einen vollständigen Austausch zu bewirken.

Ursprüngliche Aktivität des *Pb*.	Aktivität des *Pb* nach den Schütteln mit dem geschmolzenen *Pb S*.
1	0,24
1	0,27
1	0,26
1	0,23

Ursprüngliche Aktivität des *Pb S*.	Aktivität des *Pb S* nach dem Schütteln mit geschmolzenem *Pb*.
1	0,26
1	0,26
1	0,28
1	0,24

Im Falle des vollständigen Austausches hätte die Aktivität nach dem Versuch, das 1 Aequivalent des aktiven und 3 Aequivalente des inaktiven zusammengebracht wurden, auf 0.25 der ursprünglichen gesunken worden sein. Wir sehen, dass in allen drei Fällen ein Austausch der Bleiatome stattfand, jedenfalls müssten demnach sowohl im geschmolzenem *Pb O*, wie *Pb* S_2 Bleiionen vorhanden gewesen sein.

Ermittlung der Natur der Leitfähigkeit aus der Widerstandsänderung beim Schmelzpunkt.

Die bis jetzt geschilderten Methoden zur Feststellung der vorwiegend elektrolytischen Natur der Leitfähigkeit haben nur eine beschränkte Anwendbarkeit; in den allermeisten Fällen führt dagegen der Vergleich des Widerstandes der festen, bis in die Nähe des Schmelzpunktes erhitzten, und der geschmolzenen Verbindung zum Ziel.

Die Leitfähigkeit fester Salze hängt in ausserordentlich hohem Masse von der Starrheit des Kristallgefüges ab, die lässt zwar schon unterhalb des Schmelzpunktes allmählich nach, wenn wir die Temperatur steigern, erreicht jedoch beim Schmelzpunkt einen sprunghaften vollständigen Zusammenbruch. Diesem entspricht bei den allermeisten Salzen eine Abnahme des Widerstandes, auf den die sich bewegenden Ionen stossen, um mehrere Zehnerpotenzen. Da der andere für die Grösse der Leitfähigkeit massgebende Faktor, die Zahl der Ionen in der Volumeinheit, keine wesentliche und sicher keine mit der obigen vergleichbare Änderung erleidet, muss der geschilderte Vorgang eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Schmelzpunkt um mehrere Zehnerpotenzen zur Folge haben. Diese Erscheinung bleibt

aus, sobald der Strom im Wesentlichen von Elektronen getragen wird, die Volumzunahme, welche den Schmelzvorgang begleitet, wird zwar womöglich die Lockerung der Elektronen der variabeln Leiter begünstigen, und dadurch der Schmelzvorgang auch in diesem Falle von einer Leitfähigkeitszunahme begleitet werden, doch wird diese Zunahme nur ein ganz geringe sein, wie dass die Fälle des Kupfersulfürs und Eisensulfürs lehren, in welchen der Strom ganz vorwiegend von Elektronen getragen wird, und wo die Leitfähigheit beim Schmelzen nur eine geringe Änderung erleidet.

Nimmt der Widerstand beim Schmelzen um eine Zehnerpotenz oder gar noch mehr ab, so können wir daraus mit Bestimmtheit auf die ganz vorwiegend elektrolytische Natur des Leitungsvorganges schliessen.

Dieser Satz ist nicht umkehrbar, denn sowohl, im Falle der Silber- wie der Bleihalogenide ist der Schmelzvorgang nur von einer geringer Leitfähigkeitszunahme, im Falle des Jodsilbers — wo die Abnahme der Zahl der Ionen die Zunahme der Reibungsverminderung anscheinend überkompensiert — sogar von einer Abnahme begleitet. Es ist jedoch nicht ohne Interesse zu bemerken, dass in diesen wenigen Fällen, in welchen die Leitfähigkeits-Temperaturkurve am Schmelzpunkt keinen sehr beträchtlichen Sprung aufweist, stets ein Umwandlungspunkt angetroffen wird, bei welchen der Widerstand eine ganz bedeutende Abnahme erfährt.

In der folgenden Tabelle ist das Leitfähigkeitsverhältniss flüssiger und fester Leiter beim Schmelzpunkt sowohl für Metalle, wie für vorwiegend metallisch und für vorwiegend elektrolytisch leitende Verbindungen zusammen-

gestellt, sowie das Verhältniss der Leitfähigkeiten oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes angeführt.

Verhältniss der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande.

Metalle.		Variable Leiter.	
Quecksilber	0,21	Cu_2S	0,72
Zinn	0,46		
Tellur	0,48		
Zink	0,50		
Kadmium	0,51		
Blei	0,52		
Cäsium	0,60		
Rubidium	0,63		
Kalium	0,69		
Natrium	0,74		
Antimon	1,41		
Gallium	2,13		
Wismuth	2,17		

Verhältnis der Leitfähigkeit in flüssigem und festem Zustande	oberhalb	unterhalb des Umwandlungspunktes
Elektrolytische Leiter.		
Natriumnitrat	31700	—
Kaliumnitrat	25300	—
Silbernitrat	22700	—
Kaliumchlorid	9130	—
Quecksilberjodid	5100	—
Natriumchlorid	2830	—
Quecksilberchlorid	1150	—
Antimontrijodid	7300	—
Antimontribromid	7200	—
Thalliumchlorid	160	—
Thalliumbromid	130	—
Thalliumjodid	95	—
Silberchlorid	34	—
Silberbromid	5	—
Silberjodid	0,89	3850
Kaliumbichromat	—	6

Bestimmung der Widerstandsänderung beim Schmelzvorgange dürfte wohl das Verfahren sein, welches die schnellste und bequemste Entscheidung über die Natur der Leitfähigkeit gestattet.

Über den Materietransport beim Elektrizitätsdurchgang durch Metalle.

Der Reibungswiderstand, auf welchen Atome und so auch materielle Elektrizitätsträger in festen Metallen stossen, ist ein ausserordentlich grosser. Aus Bestimmungen über die Geschwindigkeit des Platzwechsels in festem Blei[1] (Selbstdiffusion) lässt sich die untere Grenze des Reibungs-

[1] Vgl. die in den Ann. d. Phys. demnächst erscheinende Abh. von I. Groh und G. v. Hevesy.

widerstand schätzen auf welchen materielle Träger in festen Kupfer treffen, sie dürfte etwa 10^{20} mal grösser sein als die, welche wir in Flüssigkeiten antreffen. Wäre das Kupfer ein vollständig dissociiertes festes Salz, so hätte es bei Zimmertemperatur einen spezifischen Widerstand von etwa 10^{20} Ohm, da nun der Widerstand des Kupfers 10^{-5} Ohm beträgt, kann höchstens ein 10^{25} stel Teil des hindurchgehenden Stromes durch Materietransport befördert werden. Riecke[1] sandte 1000 Ampere-Stunden durch zwei zusammenhängende Zylinder, von denen der eine aus Kupfer, der andere aus Zink bestand, und konnte keine Verwischung der Grenzfläche Zink/Kupfer infolge des Stromdurchganges wahrnehmen. Nach den gesagtem ist wohl klar, dass auch der Durchgang von 1000000 Ampere-Jahren nicht genügt hätte um eine wahrnehmbare Verwischung der Grenzfläche Kupfer-Zink hervorzurufen.

Wesentlich günstiger liegen die Verhältnisse für die Nachweisbarkeit des Materietransportes beim Elektrizitätsdurchgang durch flüssige Metalle. Unter der Voraussetzung, dass die Anzahl der in Bewegung gesetzten Ionen gleich der die Leitung besorgenden Elektronen ist und dass jedes einwertige Atom ein Elektron abspaltet, sollte etwa $^1/_{10000}$ des Stromes von materiellen Trägern getragen werden. Die Grenzfläche zweier flüssiger Metalle sollte sich, falls die obige Annahme richtig ist, beim Stromdurchgang schneller vermischen lassen als dies allein durch den Diffusionsvorgang erfolgt. Versuche in dieser Richtung sind noch ausständig, dagegen wurde versucht ein Konzentrationsänderung von Amalgamen infolge des Stromdurchganges festzustellen. J. Kinsky[2] verwendete ein Bariumamal-

[1] Phys. Zeitschr. 2, 639, (1901).
[2] Z. Elektrochem. 14, 406, (1908).

gam und konnte nach dem Durchgang von 2500 Amp.-Stunden keine + 2 ‰ übersteigende Konzentrationsverschiebung nachweisen. Neuerdings haben dann N. G. Lewis, E. O. Adams und E. H. Lanman[1], die Änderung der Konzentration beim Stromdurchgang sowohl in Natrium wie im Kaliumamalgam festgestellt, doch bewegte sich dabei das Alkalimetall in der Richtung des negativen Stromes. Dieses auf den ersten Blick überraschende Resultat lässt sich jedoch durchaus erwarten, sobald man einen Transport der Materie bei der Elektrizitätsleitung in Metallen annimmt, es wird dann sowohl das Quecksilber, wie das Alkalimetall in der Richtung des positiven Stromes bewegt, da jedoch das Alkaliion nur eine Ladung, das Quecksilberion dagegen vermutlich zwei Ladungen trägt[2], wird auf das erstere eine halb so grosse Kraft wie auf die letztere einwirken, wodurch eine scheinbar negative Wanderung des Alkaliions im Felde entsteht. Ferner wird der grössere Reibungswiderstand, auf welchen das Alkaliion stösst, gleichfalls einen solchen scheinbaren negativen Effekt hervorrufen. Die Diffusionsgeschwindigkeit der Alkalimetalle in Quecksilber ist ja etwa dreimal so klein als die Selbstdiffusionsgeschwindigkeit des Quecksilbers, wenn man die letztere der des flüssigen Bleis, auf dieselbe Temperatur und Zähigkeit bezogen, gleich setzt, oder, was zum selben Ergebniss führt, aus der Diffusionsgeschwindigkeit des verwandten Bleis in Quecksilber auf die Selbsdiffusionsgeschwindigkeit des letzteren schliesst.

[1] I. Amer. Chem. Soc. **37**, 2656, (1915).

[2] Aus solchen Mitführungsversuchen lassen sich sonst schwer zugängliche Schlüsse über die Anzahl der an der metallischen Leitung teilnehmenden Elektronen ziehen.

Zusammenfassung.

Ausgehend von Betrachtungen über die Leitfähigkeit geschmolzener Salze wird gezeigt, dass häufig bereits die Grösse des spezifischen Widerstandes der festen oder schmelzflüssigen Substanz die Entscheidung darüber zulässt, ob der Stromtransport ein vorwiegend elektrolytischer oder metallischer ist. Eine besonders einfache Entscheidungsmöglichkeit bietet der Vergleich der Leitfähigkeit der geschmolzenen und festen Verbindung.

Das Verhältniss der elektrolytisch und metallisch übergeführten Elektrizitätsmengen in Sulfiden, Oxyden u. s. w. wird diskutiert und gefolgert, dass stets auch ein, wenn auch nur minimaler, Materietransport stattfindet. Die nach der Anode erfolgende Überführung der Alkalimetalle in Quecksilber, die von Levis, Adams und Lanman festgestellt worden ist, wird gleichfalls im Sinne eines Materietransportes bei der Elektrizitätsleitung in Metallen gedeutet.

Die Untersuchung des Austausches der Bleiatome zwischen geschmolzenem Blei und Bleioxyd, bzw. Blei und Bleisulfid führt zum Schluss, dass sowohl das Bleioxyd, wie das Bleisulfid zumindest zum Teil dissociiert sind.

København, September 1920.

Færdig fra Trykkeriet, d. 28. Februar 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 13.

ÜBER DEN ZUSAMMENHANG ZWISCHEN SIEDEPUNKT UND LEITFÄHIGKEIT ELEKTROLYTISCH LEITENDER FLÜSSIGKEITEN

VON

G. HEVESY

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921

Niedrig siedende Flüssigkeiten sind stets schlechte elektrolytische Leiter. Der Zusammenhang zwischen zwei so verschiedenen Erscheinungen wie die des Siedens und die des elektrischen Materietransportes wird verständlich, sobald man sich vergegenwärtigt, dass:

a) Für die Grössenordnung der Leitfähigkeit einer Flüssigkeit (Schmelze) allein die Anzahl der vorhandenen Elektrizitätsträger (Dissociationsgrad) massgebend ist.

b) Beim Schmelzvorgang der Dissociationszustand des Krystalls keine wesentliche Änderung erleidet.

Es ist dann die schlechte Leitfähigkeit einer Schmelze gleichbedeutend mit dem Aufbau des entsprechenden Krystalls aus Molekülen, wogegen Krystalle, deren Schmelzen gute elektrolytische Leiter sind, vorwiegend aus Ionen aufgebaut sein verden. Zwischen der Natur des Gitteraufbaus (Molekül- oder Ionengitter) und der Sublimationswärme ist jedoch, wie es besonders aus den Arbeiten von A. Reis[1] und W. Kossel[2] hervorgeht, ein naher Zusammenhang vorhanden, der unter Hinzunahme der Trouton'schen Regel auch auf die Siedepunkte ausgedehnt werden konnte. Ist der Krystall aus Atomionen aufgebaut, so muss eine verhältnissmässig grosse Arbeit aufgewendet werden, um die Verbindung in den Dampfzustand zu überführen, während diese Arbeit

[1] A. Reis, Zeitschr. für Physik, 1, 294, 1920.

[2] W. Kossel, ebenda 1, 395, 1920. Vgl. ferner M. Born und E. Bormann, elenda 1, 250, 1920.

eine verhältnissmässig geringe ist, wenn es sich um Molekülgitter handelt. Eine einfache Überlegung über die potentielle Energie der Krystalle führt nähmlich zu der Erwartung, dass die Energie, welche dem Krystall zugeführt werden muss um denselben in aus neutralen Molekülen bestehenden Dampf zu überführen im Falle von Ionengitter im Verhältniss zur Ionisierungsenergie einen viel grösseren Wert hat als im Falle von Molekülgittern. In Übereinstimmung hiermit liegt nach Überlegungen von Reiss die Sublimationswärme von Stoffe, die Atomionengitter bilden, in den Grenzen von 10 bis 40 Prozent der Ionisierungsenergie der betreffenden Krystalle, während sie im Falle von Molekülgitter bildenden Substanzen eine viel geringere ist. So berechnet Reiss für den Quotienten der Sublimationswärme und der Ionisierungsenergie der Halogenwasserstoffe zwischen 0,01 und 0,02 liegende Werte.

Sehr ähnliche Überlegungen stellt Kossel an; er sieht den Grund für den plötzlichen Übergang von Schwer- zu Leichtflüchtigkeit beim Übergang von heteropolaren Verbindungen zu homoepolaren[1] darin, dass an Stelle rein heteropolarer Gitter aus räumlichen Rücksichten ein Aggregat von Molekülen tritt, die ihren Zusammenhalt untereinander nicht mehr der elektrostatischen Anziehung von Ionenladungen verdanken. Der Unterschied zwischen Ionen- und Molekülgitter lässt sich auch so deuten, dass im ersten Falle die das Gitter aufbauenden Atome, z. B. im Falle des Kochsalzkrystalls das $Na^{\cdot}$- und Cl'-Ion kein gemeinsames Elektron besitzen, — das Chloratom entnimmt dem Natriumatom ein Elektron und behält es so lange, bis der Ionzustand nicht aufgehoben wird — wogegen im letzteren Falle z. B. in dem der Halo-

[1] Doch können nach Kossel auch heteropolare Verbindungen Molekülgitter geben.

genwasserstoffe, das H'- und das Halogenatom gemeinsame Elektronen aufweisen. Ähnlich besitzen im Natriumnitratkrystall das Natrium- und das Nitration kein gemeinsames Elektron, wogegen innerhalb des Nitratradikals das Stickstoff- und das Sauerstoffatom Elektronen teilen, dem entsprechend ist die gegenseitige Entfernung zwischen dem Natrium- und dem Nitration viel grösser als die zwischen den Sauerstoff- und Stickstoffatomen, welche W. L. Bragg[1] zu 1,30 Å berechnet, während er für den Wert der zuerst erwähnten Entfernung 2,39 Å findet.

Auch aus der Beziehung zwischen Ionisierungsenergie und Molekularvolumen lassen sich Schlüsse über das Vorliegen von Ionen- oder Molekülgitter ziehen[2], so lässt sich die Zunahme der Molekularvolumina beim Übergang von den Lithiumhalogeniden zu den Wasserstoffhalogeniden nur so deuten, dass im Falle der letzteren Molekülgitter vorliegen. Eine nicht minder einfache Entscheidung gestattet die Ermittlung der Leitfähigkeit der betreffenden Verbindung wohl nicht im festem, jedoch in geschmolzenem Zustande. Denn in festem Zustand ist für die Grössenordnung der Leitfähigkeit der Bewegungswiderstand massgebend auf den die Ionen stossen, der mit der Temperatur eine ausserordentlich starke Abnahme erleidet, und dessen Grösse jenach der Substanz eine ausserordentlich verschiedene sein kann. Demgegenüber bewegt sich der Reibungswiderstand auf den Ionen in flüssigen Medien stossen innerhalb recht beschränkten Grenzen, auch ermöglicht hier die Messung der Zähigkeit der Schmelze, die leicht ausgeführt werden kann, die Leitfähigkeit diverser Schmelzen auf dieselbe Zähigkeit des Mediums zu reduzieren. Weitere Faktoren welche die Leitfähigkeit einer Schmelze

[1] W. L. Bragg, Phil. Mag. **40**, 184, 1920; vgl. auch A. Reis, Zeitschr. f. Elektrochem. **28**, 416, 1920.

[2] A. Reis, l. c.

bestimmen sind Grösse, Ladung und Anzahl der in der Volumeinheit vorhandenen Elektrizitätsträger, von denen die zwei ersteren nur innerhalb engen Grenzen schwanken können, wogegen de Anzahl der Träger innerhalb ausserordentlich weiten Grenzen variieren kann und so allein die Grössenordnung der Leitfähigkeit bestimmt.

Es ist wohl klar, dass ein reiner Ionengitter und ein reiner Molekülgitter nur Grenzfälle darstellen, und dass in der Tat sowohl im Kochsalz stets einzelne Gitterpunkte von undissociirten Gebilden besetzt werden, wie im Salzsäuregitter einzelne Gitterpunkte vorübergehend von Ionen in Anspruch genommen werden. Denn die flüssige Salzsäure ist, wenn auch ein sehr schlechter Leiter, kein vollständiger Isolator, und dasselbe dürfte von der festen Salzsäure gelten. Dass auch in festem Kochsalz einzelne Moleküle vorhanden sind, folgt ausser aus Analogiegründen auch aus der Tatsache des endlichen Dampfdruckes des festen Kochsalzes und dass wohl Kochsalzmoleküle und nicht deren Ionen in Dampfraum übertreten dürften.

Die Betrachtung der Leitfähigkeit von Salzschmelzen lässt in der Tat eine grosse Zahl der verschiedensten Übergänge zwischen Molekül- und Ionengitter erkennen, welche aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich sind:

Gitteraufbau.	Typischer Vertreter.	Seidepunkt.
»Reiner« Molekülgitter	HCl	—83°
Zu 10^{-6} tel Teil aus Ionen bestehend.	$AsCl_3$	129°
» 10^{-5} » » » » »	—	—
» 10^{-4} » » » » »	$SbCl_3$	222°
» 10^{-3} » » » » »	$HgCl_2$	301°
» 10^{-2} » » » » »	$ZnCl_2$	730°
» 10^{-1} » » » » »	$CdCl_2$	861—954°
»Reiner« Ionengitter	$NaCl$	> 1000°

Es sind in dieser Zusammenstellung die Alkalihalogenide als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten

Krystalle, die Halogenwasserstoffe als die aus Molekülgitter aufgebauten angenommen. Die ersteren weisen im Schmelzfluss einen spezifischen Widerstand von der Grössenordnung von 1 Ohm auf, die letzteren von 10^7 Ohm. Diesem Unterschied von sieben Zehnerpotenzen entsprechend lassen sich sieben Stufen im Gitteraufbau unterscheiden, die erste Stufe enthält praktisch nur Moleküle, die letzte praktisch nur Ionen. Parallel mit dem Übergang von reinem Molekülgitter bis zum reinem Ionengitter steigt der Siedepunkt von —83° bis einem oberhalb 1000° liegenden Werte an.

Der Parallelismus zwischen Siedepunkt und Leitfähigkeit.

Um den Parallelismus zwischen Leitfähigkeit und Siedepunkt zu prüfen hat der Verfasser die Leitfähigkeit der Quecksilber — sowie der Antimonhalogenide festgestellt, hier wie auch in anderen ähnlichen Fällen sollte stets innerhalb der homologen Gruppen ein Parallelismus zwischen den zwei erwähnten Grössen vorhanden sein, während sich dieser beim Vergleich der Glieder verschiedener Gruppen nicht erwarten lässt. Wie aus den weiter unten Mitgeteilten hervorgeht steigt die Leitfähigkeit der Schmelzen in der Reihenfolge $HgCl_2, HgBr_2, HgI_2$ bzw. $SbCl_3, SbBr_3, SbI_3$ an, in welcher auch die Siedepunkte anwachsen.

Es liegen ferner Angaben über die Leitfähigkeit von geschmolzenem Stanno[1] — sowie von Stannichlorid[2] vor, im ersteren Falle liegt eine in nicht unbeträchtlichen Maasse dissociirte und entsprechend recht gut leitende Verbindung vor, die bei 603° siedet, im letzteren Falle eine Schmelze, deren Leitfähigkeit eine ausserordentlich geringe, etwa der des Benzols gleich ist, und deren Siedepunkt dem entsprech-

[1] P. Walden, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 220, 1900.
[2] Abbegg's Handbuch, Bd. III. **2**, 5, 582.

end bereits bei 114° liegt. Während also ind er Stannoverbindung viele Zinn- und Chlor-Atome (Ionen) allein dem betreffenden Atom zugehörige Elektronen aufweisen, teilen in den Stanniverbindungen praktisch die Zinnatome Elektronen mit den entsprechenden Chlorionen.

In allen Fällen, in denen der Übergang von einer Wertigkeitsstufe in die andere von einer starken Siedepunktsabnahme begleitet ist, lässt sich auch eine starke Abnahme der Leitfähigkeit voraussagen, und dasselbe gilt von einzelnen Gliedern einer homologen Gruppe; so lässt sich für das sehr niedrig, bei rund 200°, siedende Siliciumfluorid ein noch schlechteres Leitungsvermögen erwarten als für das mit mehr als 100° höher siedende Chlorid, für das nur bei 705° siedende $SnFl_2$ eine bessere als für das mässig gut leitende und bei 603° siedende $SnCl_2$, u. s. w.

Alle die bis jetzt betrachteten Schmelzen sind mässig gute oder gar schlechte Elektrizitätsträger, gehen wir zu der Gruppe der Verbindungen über die wir als die typischen Vertreter der aus Ionengittern aufgebauten betrachten, so ist hier nicht mehr praktisch allein die Zahl der Elektrizitätsträger für die Grösse der Leitfähigkeit massgebend, sondern auch deren Beweglichkeit, so dass sich hier kein unbedingter Parallelismus zwischen der Leitfähigkeit und dem Siedepunkt erwarten lässt. Dieser ist in der Tat nur vorhanden, wenn die Reihenfolge der zunehmender Siedepunkte mit der der abnehmenden Ionenbeweglichkeiten zusammenfällt, so beim Vergleich der korrespondierenden- Natrium und Kaliumhalogenide, bei dem der Chloride bzw. Bromide der verschiedenen Alkalimetalle u. s, w., versagt jedoch beim Vergleich der Leitfähigkeit der Alkalinitrate, wo die Siedepunkte[1]

[1] Die Siedepunkte der Alkalinitrate sind nicht bekannt, sie dürfen jedoch vermutlich den Schmelzpunkten parallel laufend angenommen werden.

in der Reihenfolge $LiNO_3, NaNO_3, KNO_3$ zunehmen, während die Leitfähigkeit in derselben Reihenfolge abnimmt, entsprechend der Zunahme der Ionengrösse beim Übergang vom kleinen Lithium- zum grossen Kaliumion (Atom).

Es sei an dieser Stelle auf den Unterschied der Ionenbeweglichkeiten in der Schmelze und in wässeriger Lösung hingewiesen, der mit dem weitgehenden Ausbleiben eines, der Hydratation in wässeriger Lösung analogen, Vorganges in gut leitenden Schmelzen im engsten Zusammenhange steht. Während dort die Anlagerung von Wasser an das Ion die Unterschiede der Grösse der Atome (Moleküle) kompensiert, ja unter Umständen überkompensiert, fällt hier die Reihenfolge abnehmender Ionengrösse mit der zunehmender Ionenbeweglichkeit zusammen. Folgende relative Zahlen illustrieren die Abnahme der Leitfähigkeit beim Übergang von den Natriumsalzen zu den Kaliumsalzen, vom Alkalichlorid zum Alkalibromid u. s. w. die sich auf dieselbe Zähigkeit der Schmelze beziehen.

$NaCl$ 1.00	$NaBr$ 0.37	$PbCl_2$ 0.74	$LiNO_3$ 0,45 ↑
KCl 0.44 ↓	KBr 0.20 ↓	$PbBr_2$ 0.51	$NaNO_3$ 0.27
		↓	KNO_3 0.25

Die Richtung der Pfeile gibt die der abnehmenden Siedepunkte an.

Wesentlich kleinere Dimensionen als die bis jetzt besprochenen Ionen hat bekanntlich das positive Wasserstoffion, doch wird dieses sowohl im Krystall wie in der Schmelze nur in minimalsten Mengen angetroffen. Negative Wasserstoffionen kommen in festen und geschmolzenen Hydriden vor[1], doch sind deren Dimensionen von denen etwa eines Lithiumions nicht wesentlich verschieden.

[1] W. Nernst, Zeitschr. für Elektrochemie. **26**, 323, 1920.

Erklärt man das Zusammenhalten der Krystallgitter im Sinne von Born als dadurch bewirkt, dass die Coulombschen Anziehungskräfte zwischen entgegengesetzt geladenen Ionen durch Abstossungkräfte kompensiert werden, die zwischen den Elektronenringen benachbarter Ionen bestehen, so folgt unmittelbar, dass es keine selbständigen $H^{\cdot}$-Ionen im Krystallverband geben kann[1], vielmehr wird das $H^{\cdot}$-Ion in die Sphaere des Anions hineingezogen; in den Gitterpunkten sitzen nicht abwechselnd Wasserstoff- und Chlorionen, sondern *HCl* Moleküle. Die feste und ebenso die geschmolzenen Halogenwasserstoffe sind nahezu Isolatoren, von ihrer minimalen Leitfähigkeit von etwa 10^{-7} Ohm.$^{-1}$ lässt sich schwer feststellen, wie weit sie von Gasionartigen Gebilden herrührt, wie sie von Jaffé[2] in verschiedenen organischen Flüssigkeiten nachgewiesen worden sind, und wie weit sie auf einen etwaigen Dissociationszustand des *HCl* Moleküls hinweist.

Die Betrachtungsweise, die wir verfolgt haben, stützt durchwegs unsere Annahme, dass die im Krystallverband einen selbständigen Platz beanspruchenden Ionen es auch im geschmolzenen Zustande tun, dass der Schmelzvorgang keine, oder zumindest keine ausschlaggebende Änderung der Dissociationsverhältnisse hervorruft, wogegen die bekanntlich beim Verdampfungsvorgang in hohem Masse eintritt.

Ähnliche Überlegungen wie für salzartige Verbindungen gelten auch für Metalle, auch hier erleidet die Leitfähigkeit beim Schmelzvorgang eine verhältnissmässig geringe Änderung, wogegen der Verdampfungsvorgang die Überführung der Metallatome von einem leitenden in einem unleitenden

[1] A. Reiss, l. c. vgl. auch K. Fajans, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 714, 1919 und insbesonders F. Haber, Verh. d. deutsch. phys. Ges. **21**, 750, 1919.

[2] G. Jaffé, Ann. d. Phys. **25**, 257, 1908; **28**, 326, 1909.

Zustand bedeutet. Dieses Verhalten ist durchaus im Einklang damit, was wir auf Grund der insbesonders von F. Haber[1] vertretenen Auffassung zu erwarten haben, wonach die Metalle als heteropolare Verbindungen zwischen positiven Ionen und Elektronen aufzufassen sind.[2]

Die Messung der Leitfähigkeit der Quecksilberhalogenide. Die Leitfähigkeit des HgI_2.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit der geschmolzenen Salze erfolgte nach der Kohlrauschen Methode, die der festen Verbindungen, die stets eine sehr geringe war, nach dem Substitutionsverfahren, unter Anwendung von Gleichstrom und eines sich schnell einstellendes Galvanometers als Nullinstrument.[3] Die zu messende Substanz wurde in dem einen Schenkel eines Y-förmigen Rohres untergebracht und im Vakuum in den anderen Schenkel hinüberdestilliert, welcher dann gleichfalls im Vakuum zugeschmolzen wurde. In dieser Röhre von etwa 0,6 cm. lichten Weite waren zwei Platindrähte in der Entfernung von 1 bis 2 cm eingeschmolzen; ihre Widerstandskapazität wurde mit der Hilfe einer Lösung bekannter Leitfähigkeit bestimmt.

Für den spezifischen Widerstand des Quecksilberjodids wurden die folgenden Werte erhalten:

[1] F. Haber, Berl. Akad. Ber. **28**, 314, 1920. Vgl. auch W. Kossel, Zeitschr. f. Elektrochem. **26**, 314, 1920.

[2] Ähnlich wie bei den weitgehend dissociirten Elektrolyten die Leitfähigkeit nicht mehr vorwiegend von der Anzahl der Elektrizitätsträger bestimmt wird, wogegen das in allen anderen Fällen zutrifft, ist bei den bestleitenden Elektronenleitern (Metallen) nicht die Zahl der freien Elektronen für die Grösse der Leitfähigkeit allein massgebend, anders bei den sog. variabeln Leitern, wo der Widerstand im Wesentlichen von der Zahl der »freien« Elektronen bestimmt wird.

[3] Fur die gütige Überlassung der erforderlichen Messinstrumente bin ich Hern Doz. Dr. Jul. Hartmann zu grossem Danke verpflichtet.

Spez. Widerstand des HgI_2.

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
320°	151	182°	$4{,}9.10^6$
298°	144	167°	$9{,}9.10^6$
288°	140	162°	$1{,}5.10^7$
263°	126	142°	$2{,}5.10^7$
260°	118	131°	$3{,}2.10^7$
253°	85	117°	$3{,}3.10^7$
251°	$42{,}5.10^4$	110°	$6{,}2.10^7$
220°	$1{,}2.10^6$	95°	$8{,}2.10^7$
196°	$3{,}2.10^6$	92°	$9{,}9.10^7$

Im geschmolzenem Zustande hat demnach das Merkurijodid einen spezifischen Widerstand von 100 bis 200 Ohm, somit ist die Anzahl der Elektrizitätsträger in der Volumeinheit des Merkurijodids etwa 100 mal kleiner als in der der Kochsalzschmelze. Ist das geschmolzene Kochsalz praktisch vollständig dissociiert, so ist das geschmolzene Merkurijodid zu etwa 1% gespalten; bekanntlich ist das Merkurijodid auch in wässeriger Lösung nur in sehr geringem Masse in Ionen zerfallen[1].

Wie die obigen Zahlen lehren, nimmt die Leitfähigkeit des geschmolzenen Merkurijodids mit zunehmender Temperatur ab und weicht somit in seinem Verhalten völlig von dem der übrigen elektrolytischen Leiter ab, die bekanntlich stets eine Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur zeigen, die eine entsprechenden Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur bedingt.

Würde sich die Zahl und die Grösse der Ionen mit der Temperatur nicht ändern, so sollte das Produkt der Zähigkeit in die Leitfähigkeit derselben Schmelze bei jeder Temperatur denselben Wert liefern. Diese Forderung finden wir im Falle weitgehend dissociierter Schmelzen binärer Ver-

[1] G. Bodländer, Z. phys. Chem. **27**, 55, 1898.

bindungen in der Tat weitgehend erfüllt[1], wogegen im Falle mehrwertiger Verbindungen wie in dem der Halogenide des Bleis[2] des Bismuths[3], des Kaliumbichromats[4] u. s. w. eine ganz beträchtliche Abnahme des Produktes der Leitfähigkeit in die Zähigkeit mit zunehmender Temperatur angetroffen wird. Man sieht hier deutlich, dass die günstige Wirkung der Zähigkeitsabnahme auf die Leitfähigkeit bei steigender Temperatur durch einen Rückgang der Dissociation zum Teil kompensiert wird. Im Falle des Merkurijodids vermag die Zähigkeitsabnahme den Dissociationsrückgang mit steigender Temperatur nicht zu überkompensieren, daher entsteht die anomale Widerstandvermehrung mit zunehmender Temperatur. Die Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit würde einen Schluss zulassen, ob der anomale Temperaturkoefficient der Leitfähigkeit des HgI_2 durch einen besonders starken Rückgang der Dissociation, oder einer besonders geringen Abnahme der Zähigkeit mit der Temperatur bewirkt wird. Dass der beobachtete negative Temperaturkoefficient der Leitfähigkeit nicht etwa einer metallichen Leitung zuzuschreiben ist, geht eindeutig aus der 5000 fachen Änderung des Widerstandes des HgI_2 bei dem etwa bei 252° liegenden Schmelzpunkt hervor. Eine so bedeutende Leitfähigkeitszunahme beim Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand ist ein eindeutiger Beweis des Vorliegens einer ganz vorwiegend elektrolytischen Leitfähigkeit.[5]

[1] R. Lorenz und T. Kalmus, Z. phys. Chem. **59**, 244, 1907. H. M. Goodwin und H. T. Kalmus, Phys. Rev. **27**, 332, 1908.

[2] R. Lorenz und T. Kalmus l. c.

[3] A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **66**, 641, 1909.

[4] R. Lorenz und T. Kalmus l. c.

[5] Vgl. dazu die Ausführungen der vorangehenden Abhandlung. — Für den Schmelzpunkt des HgI_2 fanden verschiedene Beobachter zwischen 250°—254° liegende Werte (Landolt- Börnstein- Meyerhofferschen Tabellen).

a) HgI_2 + 10% Jod.

Temperatur.	Ohm.
260°—238°	263
233°	275
226°	850
208°	7200
110°	21500

b) HgI_2 + 100% Jod.

266°—228°	772
227°	953
206°	1550
165°	7000

Nach der Analogie des mit Jod versetzten Kupferjodürs, das eine nicht unbeträchtliche matallische Leitfähigkeit aufweist[1], lag jedoch die Möglichkeit vor, dass der Zusatz von Jod zum Jodquecksilber dem letzteren gleichfalls eine metallische Leitfähigkeit verleiht, es wurden deshalb dem HgI_2 einmal 10, dann 100 Gewichtsprozent Jod zugesetzt. Die erhaltenen spez. Widerstände sind unter a) und b) angeführt. Wie ersichtlich ist der spez. Widerstand des jodhaltigen Quecksilberjodids mit mehreren Zehnerpotenzen grösser als der des jodhaltigen Kupferjodürs, der bei Zimmertemperatur zu 0.045 Ohm. gefunden worden ist.

Der Vergleich der obigen Zahlen mit denen fürs jodfreie HgI_2 gefundenen spricht auch im ersteren Falle für das Vorliegen einer elektrolytischen Leitfähigket. Im festen Zustand leitet bei derselben Temperatur das jodhaltige Salz wesentlich besser, in geschmolzenem Zustande ist die jodfreie Verbindung ein etwas besserer Leiter. Das Jod bildet vermutlich Additionsverbindungen mit dem geschmolzenen HgI_2, die im letzteren löslich sind. Es ist nun leicht verständlich, dass falls dieses Additionsprodukt wenig dissociiert ist, oder sich seine Ionen langsamer als die des HgI_2 bewegen, die

[1] K. Bädecker, Ann. d. Phys. **22**, 756, 1907; **29**, 566, 1909.

jodhaltige Schmelze schlechter leitet als die jodfreie. Anders in festem Zustande; hier wirken die den Schmelzpunkt erniedrigenden Zusätze, die mit dem anderen Bestandteil Mischkrystalle bilden, lockernd auf das Krystallgefüge ein, wobei der Reibungswiderstand, auf welchen die Ionen bei Ihrer Fortbewegung stossen, ganz wesentlich vermindert wird; die Ionen bewegen sich dadurch im festen System HgI_2 - I bei derselben Temperatur eben viel leichter als im reinen HgI_2. Auch in festen System KCl - $NaCl$ finden wir z. B. bei 640° eine 11-mal so grosse Leitfähigkeit als die sich unter der Voraussetzung der Additivität der Leitfähigkeiten erwarten lässt, bei 670° eine 357-mal so grosse u. s. w.[1] Im letzteren Falle leitet das Mischkrystall 1340-mal besser als das reine KCl bei derselben Temperatur. Ähnlich leitet das stark jodhaltige HgI_2 bei 165° 1400-mal besser als das reine Quecksilberjodid.

Die Leitfähigkeit des $HgCl_2$ und $HgBr_2$.

Der grosse Dampfdruck dieser Schmelzen — der Siedepunkt des Quecksilberchlorids liegt nur 26° höher als sein Schmelzpunkt — erschwert die Leitfähigkeitsmessungen, beim längeren Erhitzen nahm ferner die Leitfähigkeit etwas zu, deshalb konnte der spez. Widerstand lediglich am Schmelzpunkt und dann im festen Zustand genau bestimmt werden, wobei die folgenden Werte gefunden worden sind;

[1] Nach den Messungen von Benrath und Wainoff, Z. phys. Chem. **77**, 262, 1911. Die Leitfähigkeit der KCl-$NaCl$ Mischkrystalle lässt sich auf Grund der Additivität der Leitfähigkeit ihrer Bestandteile mit guter Annäherung berechnen, wenn man nur die bei der korrespondierenden Temperatur gefundenen Leitfähigkeit in die Additionsformel einsetzt. Um z. B. die Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches zu berechnen addiert man nicht die bei 600° festgestellten Leitfähigkeiten der reinen Salze, sondern berücksichtigt die gegenseitige Schmelzpunktserniedrigung der zwei Komponenten, und wenn die z. B. 100° beträgt so setzt man die bei 600° + 100° gefundenen Leitfähigkeiten in die Additionsformel ein.

$HgCl_2$

Temperatur.	Ohm.
276°	1295
275°	1610.10^3
240°	2810.10^4

Wie ersichtlich erfolgt beim Erstarren eine 1250-fache Vergrösserung der spezifischen Widerstand. Der Schmelzpunkt des Quecksilberchlorids liegt bei 277°.[1]

$HgBr_2$

Temperatur.	Ohm.
132°	685
128°	1320.10^3

Der Widerstand steigt hier beim Erstarren auf das 1930-fache an, wobei diese wie auch die obige Zahl nur als eine untere Grenze zu betrachten ist, der Wert der gesamten Widerstandszunahme wäre nur bei einem unendlich langsamen Abkühlen der Schmelze festzustellen.

Folgende Zusammenstellung zeigt den Parallelismus zwischen den Siedepunkten und die spezifischen Widerstände der geschmolzenen Quecksilberhalogenide am Schmelzpunkte:

	Spez. Widerstand.	Siedepunkt.
$HgCl_2$	1295	303°
$HgBr_2$	685	319°
HgI_2	85	349°

Wie ersichtlich nimmt die Leitfähigkeit mit steigendem Siedepunkte zu. Die Leitfähigkeit und somit die Dissociation des HgI_2 übersteigt die des $HgCl_2$ mit einer Grössenordnung, bleibt jedoch noch um zwei Zehnerpotenzen hinter der des geschmolzenen Kochsalzes zurück.

Die Leitfähigkeit der Antimonhalogenide.

Nach derselben Methode wie die der Merkurihalogenide wurde auch der spezifischen Widerstand des Antimonbromids

[1] Landolt - Börnstein - Meyerhoffersche Tabellen.

und Antimonjodids gemessen, über den des Antimonchlorids liegen Angaben von WALDEN[1] vor

Der spec. Wiederstand des $SbBr_3$.

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
197	2240	109	3830
178	2470	99	4100
158	2750	95	8240.10^2
127	3150	90	1150.10^3

Der Schmelzpunkt des $SbBr_3$ liegt bei 942°, wir finden zwischen 99° und 95° eine sprunghafte Widerstandszunahme im Verhältniss von 200 zu 1.

Die Leitfähigkeit des SbI_3.

Temperatur.	Ohm.	Temperatur.	Ohm.
378	1465	190	2690
307	1706	184	2780
266	2040	180	2880
254	2080	172	2990
239	2170	169	3270
230	2260	168	1180.10^3
225	2270	165	5890.10^3
218	2320	157	2060.10^4
194	2620		

Beim Schmelzpunkt, der von verschiedenen Beobachtern zwischen 164 und 167 liegend festgestellt worden ist, tritt eine Widerstandsänderung im Verhältniss von 300: 1 ein. Im folgenden finden sich spez. Widerstand und Siedepunkt der Antimonhalogenide zusammengestellt. Da für den spez. Widerstand des $SbCl_3$ nur eine Angabe vorliegt, und die sich auf 7° oberhalb des Schmelzpunktes bezieht, wurden für die zwei anderen Verbindungen gleichfalls die 7° oberhalb des Schmelzpunktes gefundene Werte eingesetzt.

	Spez. Widerstand.	Siedepunkt.
$SbCl_3$	10900	223°
$SbBr$	4050	275°
SbI_3	2960	401°

[1] P. WALDEN, Z. f. anorg. Chem. **25**, 220, 1900.

Zusammenfassung.

Aus der Leitfähigkeit einer elektrolytisch leitenden reinen Flüssigkeit lässt sich auf die Natur des Krystallaufbaus des entsprechenden festen Körpers schliessen, und entscheiden wie weit Molekül- und wie weit Ionengitter vorliegt.

Dieselbe Überlegung gestattet eine einfache Erklärung der Wahrnehmung, dass niedrig siedende Flüssigkeiten (Schmelzen) stets schlechte elektrolytische Leiter sind.

Die Leitfähigkeit der Quecksilber- und der Antimonhalogenide wurde bestimmt und innerhalb der homologen Gruppe mit dem Siedepunkt anwachsend gefunden.

København, September 1920.

Færdig fra Trykkeriet den 28. Februar 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 14.

ÜBER DIE ENTDECKUNG DES ALUMINIUMS DURCH OERSTED IM JAHRE 1825

VON

I. FOGH

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Einleitung.

Im Jahre 1807 beobachtete H. Davy das Auftreten der Metalle Kalium und Natrium bei der Elektrolyse ihrer Hydroxyde, und bald darauf konnte er nachweisen, dass auch die Baryterde, Strontianerde und Kalkerde Metall enthalten mussten. Kein Wunder, dass man in den folgenden Jahrzehnten eifrig bemüht war, die übrigen erdigen Stoffe zu zerlegen, um ihre metallischen Radikale zu gewinnen. So hat sich in den Jahren 1824—25 auch der dänische Forscher H. C. Oersted, der Entdecker des Elektromagnetismus, mit derartigen Versuchen beschäftigt.

Berzelius hatte kurz vorher das Radikal der Kieselerde dargestellt; er erhielt es durch Einwirkung von Kalium auf Siliziumfluorid in Gestalt eines braunen Pulvers, das, mit Chlor behandelt, ein leichtflüchtiges Chlorid ergab. Hierbei kam Oersted auf den glücklichen Gedanken, man müsse dieses Chlorid bequemer und billiger durch Zersetzung der Kieselerde mit Chlor gewinnen können. Von diesem Gedanken ausgehend, entwarf er folgenden Plan: Es sollte versucht werden, mit Hilfe des Chlorgases die Erden zu reduzieren und durch Einwirkung von Wasserstoff auf die so erhaltenen Chlorverbindungen die metallischen Radikale darzustellen. In Gemeinschaft mit seinem jungen Mitarbeiter, dem späteren Apotheker S. L. Köster, nahm er zunächst die Tonerde

in Arbeit. Noch hatte ja niemand das metallische Radikal der Tonerde abgeschieden.

Das Chlorid des Tonerdemetalles war damals noch nicht bekannt. Und da es Oersted nicht gelang, dasselbe durch Einwirkung von Chlorgas allein auf die Tonerde darzustellen, so erfand er eine neue Methode. Er mischte die Tonerde mit Kienruss, leitete Chlorgas über das erhitzte Gemisch und erhielt so das wasserfreie Aluminiumchlorid. Diese Methode hat sich bekanntlich glänzend bewährt; Oersted selbst benutzte sie noch zur Zersetzung der Porzellanerde, und schon 1826 führte sie in den Händen Friedrich Wöhlers zum Titanchlorid, Tantalchlorid und Borchlorid.

Die ursprünglich geplante Reduktion des Aluminiumchlorids durch Erhitzen im Wasserstoffstrom gelang nicht. Oersted versuchte dann, die Reduktion mittels Kaliumamalgam durchzuführen, und kam auf diese Weise schliesslich so weit, dass er in der Dänischen Gesellschaft der Wissenschaften berichten konnte nicht nur über Darstellung und Eigenschaften des Aluminiumchlorids und des Siliziumchlorids, sondern auch über ein Aluminiumamalgam, welches bei der Destillation ohne den Zutritt der Luft einen Metallklumpen ergab, der an Farbe und Glanz dem Zinn ähnelte.[1] In einer späteren Sitzung wurde eine Probe des Metalls vorgezeigt.[2]

Ein zusammenfassendes Referat von diesen Mitteilungen gab er in »Oversigt over Videnskabernes Selskabs Forhandlinger«, 1824—25, pag. 15—16,[3] und diese 35 Zeilen sind alles, was er über den Gegenstand publiziert hat, wenn

[1] Februar und März 1825.

[2] April 1825.

[3] Siehe auch: H. C. Ørsted, Naturvidenskabelige Skrifter, ved Kirstine Meyer, København, 1920, Bd. II, pag. 465.

man von den brieflichen Mitteilungen an Hansteen[1] und an Schweigger[2] absieht, sowie von einer kurzen Bemerkung in einem kleinen gedruckten Leitfaden[3], der nicht in den Buchhandel kam.

Friedrich Wöhler, dessen Interesse für das Aluminiumchlorid durch die bequeme Oerstedsche Darstellungsweise wachgerufen war[4], hatte im Jahre 1827 Gelegenheit, Oersted in Kopenhagen zu besuchen, und als Oersted ihm hier sagt, er habe nicht die Absicht, noch mehr Versuche mit dem Chlorid anzustellen, ist Wöhler zur weiteren Verfolgung des Gegenstandes bereit. Wöhler benutzte als Reduktionsmittel nicht Kaliumamalgam, sondern metallisches Kalium, und erhielt das Aluminium in Gestalt eines grauen Pulvers. Seine Arbeit »Über das Aluminium« erschien 1827.[5] In derselben schreibt er, er habe erst Oersteds Versuch mit Kaliumamalgam wiederholt, aber kein recht bestimmtes Resultat erhalten. Als das Quecksilber abdestilliert war, blieb zwar eine graue geschmolzene Masse zurück, die sich jedoch bei stärkerer Hitze verflüchtigte und als reines Kalium überdestillierte. Damit will er doch nicht sagen, dass es nicht glücke, das Aluminium nach der von Oersted angewandten Methode zu erhalten. Gleichzeitig schreibt er privat an Berzelius: Was Oersted für einen Aluminiumklumpen hielt, ist ganz gewiss nichts anderes gewesen als ein aluminiumhaltiges Kalium.[6] Hiernach erscheint es verständ-

[1] Poggendorffs Ann., Bd. V, 1825, pag. 132.

[2] Schweiggers Journ., Bd. 45, 1825, pag. 368.

[3] Erindringsord af Forelæsninger over Chemiens almindelige Grundsætninger ved Dr. H. C. Ørsted, Kjøbenhavn 1826, pag. 79.

[4] Briefwechsel zw. J. Berzelius und F. Wöhler herausgeg. von O. Wallach, Bd. I, Leipzig, 1901, pag. 150.

[5] Poggendorffs Ann., Bd. 11, 1827, pag. 146—161.

[6] Briefwechsel, Bd. I., pag. 196—197.

lich, dass von jetzt ab Wöhler als Entdecker des Aluminiums genannt wurde.

Da es immerhin nicht sehr wahrscheinlich war, dass Oersteds Mitteilung auf einem Irrtum beruhen sollte, so habe ich in dem chemischen Laboratorium der Königl. Tierärztlichen und Landwirtschaftlichen Hochschule zu Kopenhagen Versuche angestellt, um zu sehen, ob es trotz Wöhlers Misserfolg doch nicht möglich sein sollte, das Aluminium nach dem Oerstedschen Verfahren zu erhalten. Es war der Leiter des Laboratoriums, Herr Professor Dr. N. Bjerrum, der mir mit Hinblick auf die geplante Oersted-Feier diese Aufgabe vorschlug, wofür ich meinem hochverehrten Chef meinen besten Dank sage. Es ergab sich, dass die Darstellung von Aluminium nach Oersteds Methode sehr leicht gelingt, wenn nur gewisse Bedingungen eingehalten werden. Als die Versuchsreihe sich dem Abschluss näherte, erfuhr ich, dass Frau Dr. Kirstine Meyer bei der Durchsicht von Oersteds handschriftlichem Nachlass Konzepte gefunden hatte, welche auf diesen Gegenstand Bezug haben und zweifellos aus jener Zeit stammen. Dieselben ermöglichten es, einerseits Oersteds Erfindungsgedanken bei Stellung und Lösung der Aufgabe von Anfang an zu verfolgen, andrerseits zeigten sie, dass Oersted und Köster bei der Reduktion gerade die Bedingungen eingehalten haben, von welchen das Gelingen des Versuches abhängt.

Eigene Versuche.

Wie zu erwarten, wirkt Kaliumamalgam recht heftig auf das Aluminiumchlorid ein; doch kann der Versuch noch gut in Glasgefässen ausgeführt werden, was nach Wöhler bei Anwendung von metallischem Kalium nicht möglich

ist. Das angewandte Aluminiumchlorid war das käufliche Produkt. Das Kaliumamalgam wurde jedesmal frisch dargestellt, und zwar erst mit einem Gehalt von 4 pCt. Kalium. Zu diesem Zwecke wurde das Quecksilber in einem Reagenzglase in trockenem Wasserstoff erwärmt und die Kaliumstückchen mittels eines abgeplatteten, auf und ab beweglichen Glasstabes in dasselbe hineingedrückt. Dabei musste die Temperatur allmählich erhöht werden, zuletzt bis auf 190° C. Nach gutem Durchrühren wurde mit dem Glasstabe der Boden des Gefässes durchstossen. Das Amalgam lief in geschmolzenes, 70° C. warmes Paraffin aus und erstarrte zu einem homogenen sehr harten Regulus.

Zunächst wurden äquivalente Mengen der beiden Substanzen genommen, entsprechend der Gleichung

$$3K + AlCl_3 = 3KCl + Al.$$

Aber in dieser Weise gelang es nicht, Aluminium zu erhalten. Es ging gerade so, wie es Wöhler gegangen war. Als das von dem gesinterten Kaliumchlorid getrennte Metall im Wasserstoffstrome abdestilliert wurde, entwickelte sich zuletzt ein grüner Dampf, und die Glasröhre wurde von reduziertem Silizium braungefärbt: also Kalium. Es blieb kein metallischer Rückstand.

Dieses Ergebnis deutete darauf, dass das Kalium in zu grosser Menge genommen war. Dementsprechend wurde das Mengenverhältnis variiert, und es zeigte sich, dass die Reaktion viel glatter verläuft, wenn man auf 3 Atome Kalium 4 Moleküle Aluminiumchlorid nimmt, entsprechend der Gleichung

$$3K + 4AlCl_3 = 3KAlCl_4 + Al.$$

Als Nebenprodukt erhält man dann nicht Kaliumchlorid,

sondern Kaliumaluminiumchlorid, dessen Schmelzpunkt weit unter dem Siedepunkt des Quecksilbers liegt. Man bringt das Chlorid in ein Reagenzglas und bedeckt es mit dem grob zerkleinerten Kaliumamalgam; wird nun rasch erwärmt, so schmilzt das Ganze unter Zischen zusammen, und man erhält zwei getrennte Schichten, unten das flüssige Metall, darüber das geschmolzene, sehr dünnflüssige Doppelsalz. Man erwärmt noch kurze Zeit unter Rühren mit dem Glasstab, bis das Quecksilber zu sieden anfängt. Trennt man dann rasch das Metall von dem Salz, ehe das letztere erstarrt, sammelt es in einem Schiffchen und erhitzt dasselbe in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom, so bemerkt man nicht das Auftreten von Kaliumdampf. Es verdampft nur Quecksilber, und es bleibt schliesslich ein kleiner, grauer, nicht flüchtiger Rückstand. Derselbe ist metallisches Aluminium. Man sieht deutlich, wie es von der Oberfläche des Quecksilbers auswittert, und im Mikroskop hat man eine schön metallglänzende Masse, die aus verfilzten Nadeln besteht. Wenn alles Quecksilber sorgfältig entfernt ist, verändert sich das Präparat an der Luft und in Wasser nicht.

Dass das Quecksilber Aluminium gelöst enthält, hat man übrigens schon vorher Gelegenheit zu beobachten. Denn jeder Tropfen desselben bedeckt sich an der Luft sehr bald mit einer weissen oder grauen opalisierenden Vegetation von Tonerdehydrat. In der Regel erreichte dieselbe nur eine geringe Höhe. In zwei Fällen fuhr das Hydrat stundenlang fort, aus dem Tropfen herauszuwachsen, und hatte am anderen Tage die Gestalt eines über 10 cm langen wurmartigen Gebildes. In ganz gleicher Weise ist die Erscheinung schon von A. Cossa[1] und von

[1] Zeitschr. f. Chemie, 1870, pag. 443.

J. B. Baille und C. Féry[1] an Lösungen von Aluminium in Quecksilber beobachtet worden. Die Gegenwart des Aluminiums verrät sich also durch die wohlbekannte Aktivität, die es in Berührung mit Quecksilber besitzt. Auch das nach dem Abdestillieren des Quecksilbers zurückbleibende Metall kann aktiv sein, wenn das Quecksilber nicht ganz vollständig entfernt ist; es bedeckt sich dann an der Luft mit grauer Tonerde und in Wasser ganz langsam mit kleinen Bläschen von Wasserstoff.

War nun das richtige Mengenverhältnis der reagierenden Substanzen ermittelt, so musste noch versucht werden, die Ausbeute an Aluminium günstiger zu gestalten. Denn die bisher erhaltenen Mengen betrugen höchstens 27 pCt. der Theorie. Da die Salzmasse keine nennenswerte Menge Aluminium enthielt, wurde vermutet, dass die schnelle Oxydation an der geringen Ausbeute schuld sei. Denn, wie rasch auch die Trennung der beiden Schichten und die Überführung in das Schiffchen vorgenommen wurde, so war doch eine Berührung mit der Luft nicht zu vermeiden. Indessen ergaben Versuche, diese Operationen unter einem flüssigen Kohlenwasserstoff auszuführen, keine besseren Resultate. Dabei zeigte sich aber, dass an der Grenze der beiden Schichten immer eine gewisse Menge eines feinen, mit Quecksilberschlamm innig vermischten schwarzen Pulvers vorhanden war, und diese schwarze Substanz entwickelte mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff. Andrerseits zeigte eine Messung des Volumens Wasserstoff, welches das blanke Metall und die schwarze Substanz zusammen entwickelten, dass die Gesamtmenge des reduzierten Aluminiums etwa 70 pCt. der Theorie entsprechen musste.

Das Aluminium war also bisher wohl reduziert, aber

[1] Ann. de Chim. et de Physique, 6. sér., tome XVII, 1889, pag. 246.

nur zum kleinen Teil in dem Quecksilber gelöst worden. Da aber der Vorzug der Methode gerade darauf beruht, dass man das Aluminium in Quecksilber gelöst erhält, so wurden nun Versuche mit schwächerem Kaliumamalgam angestellt und auf diese Weise auch bessere Ausbeuten erzielt. Am besten scheint ein Amalgam mit 1,2 bis 1,5 pCt. Kalium geeignet zu sein. Dasselbe lässt sich auch viel leichter darstellen als das zuerst angewandte, konzentriertere; man kann es ohne Schwierigkeit in einem erwärmten Mörser bereiten. Mit 120 g eines solchen 1,5 prozentigen Amalgams und 8,8 g Aluminiumchlorid erhielt ich neben etwas feinem Pulver 0,25 g metallisches Aluminium in Gestalt von zwei dünnen, zusammenhängenden Streifen, welche leicht zu einem Metallklumpen zusammengepresst werden konnten. Derselbe wurde in einem kleinen Porzellantiegel in etwas eben geschmolzenes Kaliumaluminiumchlorid gelegt, trockenes Kochsalz aufgefüllt und kurze Zeit auf Gelbglut erhitzt. Das Aluminium war dann zu einer einzigen Kugel zusammengeschmolzen; sie wog 0,20 g, entsprechend 50 pCt. der Theorie.

Schliesslich wurde gefunden, dass man das Abdestillieren des Quecksilbers im Wasserstoffstrom anstatt im Schiffchen auch in einem passend gebogenen Reagenzglase über freier Flamme vornehmen kann. Man erhält dann das Aluminium ohne weiteres in Gestalt einer regulinischen Kugel. Ja, man braucht nicht einmal im Wasserstoffstrom zu destillieren; der Versuch gelingt auch ohne diese Vorsichtsmassregel, wenn man das Reagenzglas so verschliesst, dass nur eine enge Öffnung frei bleibt.

Um das Aluminium nach Oersteds Methode leicht und in guter Ausbeute zu erhalten, hat man hiernach in folgender Weise zu verfahren. In einen auf 60° C. vorgewärmten Porzellanmörser werden 66 g Quecksilber getan und durch

allmählichen Zusatz von 0,8 g Kalium mit dem Pistill in ein möglichst homogenes Amalgam verwandelt. Dasselbe bildet sich ohne Feuererscheinung und ist dickflüssig. Es wird in ein gewöhnliches Reagenzglas übergeführt, in welchem sich 4 g Aluminiumchlorid befinden. Ohne den Zutritt der Luft abzuhalten, wird die Reaktion durch rasches Erwärmen eingeleitet und schliesslich unter Rühren mit einem Glasstabe bis zum Sieden des Quecksilbers erwärmt. Ein zweites, 5 cm von dem Boden knieförmig gebogenes Reagenzglas ist inzwischen im Trockenschrank auf über 150° C. vorgewärmt, und in dieses wird das noch heisse Metall übergegossen. Es gelingt dies überraschend gut, weil das Doppelsalz beim Ausgiessen an der Glaswand erstarrt und nötigenfalls an der Mündung des Glases durch etwas Glaswolle zurückgehalten werden kann. Das flüssige Metall gelangt ziemlich blank in den unteren gebogenen Schenkel. Das Reagenzglas wird mit einem mit Zuleitungsrohr für den Wasserstoff versehenen Kork verschlossen und das Quecksilber rasch abdestilliert. Eine in den Kork geschnittene Rinne gestattet das Entweichen des Wasserstoffs und zugleich das Abfliessen des Quecksilbers. Im Laufe einer Stunde ist die Destillation beendet; dabei ist kaum zu vermeiden, dass ein Teil des Metalls in den langen Schenkel überspritzt; zweckmässig erwärmt man gleichzeitig von vorn und von oben. Zuletzt scheidet sich das Aluminium, mit einer geringen Menge Oxyd bedeckt, an dem Boden des Gefässes aus. Wird dann hier bis zum Rotglühen und zum Erweichen des Glases erhitzt, so schmilzt es zu einem fast kugelrunden Regulus zusammen, welcher nicht am Glase festhaftet, sondern frei beweglich bleibt. Die so gewonnenen Kugeln wogen 0,06 bis 0,07 g und hatten einen Durchmesser von 3,2 bis 3,6 mm.

Wie schon erwähnt, kann man ohne grossen Verlust auch das Einleiten von Wasserstoff während der Destillation unterlassen. Das heisse Amalgam absorbiert gleich anfangs den im Apparate vorhandenen Sauerstoff, und die an der Rinne im Korke sich ansammelnden Quecksilbertropfen bilden einen genügenden Luftabschluss. Man muss nur zuletzt genügend lange erhitzen, damit der Quecksilberdampf Zeit hat, in den kalten Schenkel hinüber zu diffundieren und sich dort zu verdichten. Eine so dargestellte Kugel wog 0,05 g und hielt sich längere Zeit gut an der Luft und in Wasser.

In dem gedruckten Referate von 1825 beschreibt Oersted das von ihm erhaltene Aluminium kurzweg als einen Metallklumpen, der an Farbe und Glanz dem Zinn ähnelt. Der Ausdruck: Metallklumpen könnte zunächst befremden und mag auch befremdet haben, als zwei Jahre später Wöhler das Aluminium als ein graues Pulver beschrieb — erst 1845 hat Wöhler das Metall in Gestalt von geschmolzenen Kugeln in Händen gehabt, »von denen manche zuweilen die Grösse dicker Stecknadelköpfe hatten.« [1] Angesichts der oben mitgeteilten Resultate muss indessen zugegeben werden, dass der von Oersted gebrauchte Ausdruck durchaus zutreffend erscheint.

Etwas anders lautet die Beschreibung in dem kleinen gedruckten Leitfaden von 1826. Das Aluminium ist hier bleigrau, metallglänzend, zersetzt das Wasser, obschon langsam. Dieses Aluminium war also aktiv und muss wohl eine Spur von Quecksilber enthalten haben.

[1] Liebigs Ann., Bd. 53, 1845, pag. 424.

Die kürzlich gefundenen Konzepte.

Das eingangs erwähnte von Frau Dr. KIRSTINE MEYER gefundene und geordnete handschriftliche Material ist nicht sehr umfangreich. Es zerfällt nach Form und Inhalt in drei Teile.

Fragment I scheint ein begonnener Entwurf zu einer ausführlichen Publikation zu sein. Es handelt hauptsächlich von dem Aluminiumchlorid.

Fragment II besteht aus aneinandergereihten kurzen Notizen. Sie betreffen teils die Darstellung und Analyse des Aluminiumchlorids, teils einen Versuch mit Kaliumamalgam.

Diese beiden Fragmente sind bereits publiziert. [1]

Fragment III ist noch nicht publiziert, weil es erst später gefunden worden ist. Es betrifft nur Versuche mit Kaliumamalgam und lautet, wie folgt:

»Den 7. Marts. Forsog over Chlorleerærets[2] Adskillelse ved Kaliæramalgam.[3]

293 Gran Qviksølv optog ved Varmen en Kugel af Kaliær, hvorpaa det fandtes at veje 3,7 Gran mer. Kuglen havde omtrent mellem $^1/_4$ og $^1/_3$ Tom i Diameter.

Amalgamet blev stivere end man kunde ventet. Det opvarmedes med Chlorleerær, og bevirkede vistnok en Adskillelse, men der blev en betydelig Mængde Kaliær tilbage, thi Amalgamet gav endnu stærk Opbrusning i Vandet. Vi lode Chlorleeræret adskilles ved Amalgamet i samme Rør, hvori det var dannet, saa at det var dækket med lidt Kali og Kul. Dette er sikkert ikke godt.

Saa vidt jeg mindes, brugte vi ogsaa sidste Gang mindre Kaliær til Qviksølvet.

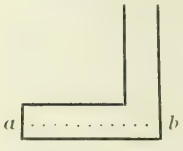
[1] H. C. ØRSTED, Naturvidenskabelige Skrifter, ved KIRSTINE MEYER, Bd. II, København, 1920, pag. 467—470.

[2] Leerær = Aluminium.

[3] Kaliær = Kalium.

Næste Gang ville vi først tillave et Kaliæramalgam med $^1/_2$ Kugel af Kaliær til 300 Gran Qviksølv, og lade dette løbe i et andet Rør, for deri at gjemmes.

Roret til Chlorleerærets Adskillelse ville vi danne saaledes



paa det, at Amalgamet kan staa omtrent efter Linien *ab*, og faae en stor Berørings-flade med Chlorleeræret. Der maa snarest være Chorleerær tilovers end Kaliær. En liden Qvantitet af det erholdte Leeræramalgam destilleredes i et Glasrør, som udtrækkes i et Haarrør. Efter at noget mere end det halve Qviksølv var afdestilleret, foranledigedes man til at afsmelte Haarroret. Under Afkølingen dannedes der paa mange Steder i Røret en rosenrød Hinde; ogsaa nogle andre Farver viste sig«. [1]

[1] »Den 7. März. Versuch über die Zersetzung des Aluminiumchlorids durch Kaliumamalgam.

293 Gran Quecksilber nahmen in der Wärme eine Kugel von Kalium auf, wonach sie 3,7 Gran mehr wogen. Die Kugel mass etwa zwischen $^1/_4$ und $^1/_3$ Zoll im Diameter.

Das Amalgam wurde dickflüssiger, als man erwarten konnte. Es wurde mit Aluminiumchlorid erwärmt und bewirkte wahrscheinlich eine Zersetzung, aber es blieb eine bedeutende Menge Kalium übrig, denn das Amalgam gab noch starkes Aufbrausen in Wasser. Wir liessen das Aluminiumchlorid durch das Amalgam in demselben Rohre zersetzen, in welchem es gebildet worden war, so dass es mit etwas Kali und Kohle bedeckt war. Dies ist sicher nicht gut.

So weit ich mich entsinne, nahmen wir auch das letzte Mal weniger Kalium zu dem Quecksilber.

Das nächste Mal wollen wir erst ein Kaliumamalgam bereiten mit $^1/_2$ Kugel Kalium auf 300 Gran Quecksilber und dasselbe in ein anderes Rohr laufen lassen, um darin aufbewahrt zu werden.

Das Rohr zur Zersetzung des Aluminiumchlorids wollen wir so gestalten, dass das Amalgam ungefähr nach der Linie *ab* (siehe die Fig.) stehen und eine grosse Berührungsfläche mit dem Aluminiumchlorid erhalten kann. Es soll eher Aluminiumchlorid übrig sein als Kalium. Eine kleine Quantität des erhaltenen Aluminiumamalgames wurde in einem Glasrohre destilliert, welches zu einem Kapillarrohre ausgezogen wurde. Nachdem etwas mehr als die Hälfte des Quecksilbers abdestilliert war, wurde man veranlasst, das Kapillarrohr abzuschmelzen. Während

So unvollständig diese von Frau Dr. Kirstine Meyer gefundenen Konzepte auch sind, so bilden sie doch eine wichtige Ergänzung des gedruckten Referats. Denn, vergleicht man die den Reduktionsversuch betreffenden Notizen mit den obigen Resultaten, so geht daraus hervor, dass Oersted und Köster die Bedingungen richtig eingehalten haben, auf welche es gerade ankommt, wenn man das Aluminium aus dem Chlorid mittels Kaliumamalgam darstellen will. Man ersieht dies besonders aus folgenden Stellen.

Aus Fragment II ist ersichtlich, dass Oersted und Köster das Aluminiumchlorid in genügend grosser Menge angewandt haben. Denn sie haben als Nebenprodukt bei der Reaktion tatsächlich Kaliumaluminiumchlorid erhalten. Sie schreiben: »Kaliumamalgam in ein geschlossenes, gebogenes Glasrohr; darauf etwas von der Masse und zusammen erwärmt. Rasche Einwirkung . . . ein Teil der Substanz blieb über dem Quecksilber stehen, grünlich fliessend in der Wärme, krystallinisch erstarrend beim Erkalten. Chlorkalium?« — Das Fragezeichen lässt erkennen, dass sie nicht sicher waren, ob das geschmolzene Salz Kaliumchlorid war. Es kann nur das Doppelsalz gewesen sein.

Ferner geht aus Fragment II hervor, dass sie nach beendeter Reaktion das Amalgam von dem Salze getrennt und das eigentümliche Verhalten des Amalgams an der Luft beobachtet haben. »Die Quecksilbertropfen, ursprünglich metallblank, überzogen sich bald mit einer Haut von einem kohlensauren Pulver . . . geglüht wurde es mit salpetersaurem Kobalt blau in der Flamme.«

Aus den Zahlenangaben in Fragment III folgt, dass sie das eine Mal ein Kaliumamalgam mit 1,25 pCt. Kalium be-

des Erkaltens bildete sich an vielen Stellen in dem Rohre eine rosenrote Haut, auch einige andere Farben zeigten sich.«

nutzt haben. Die Menge des vorhandenen Quecksilbers war also hinreichend gross, um das reduzierte Aluminium aufzulösen.

Und sie haben beabsichtigt, ein anderes Mal ein noch schwächeres Kaliumamalgam zu nehmen.

Weiter bemerken sie in Fragment III ausdrücklich: »Es soll eher Aluminiumchlorid übrig bleiben als Kalium.«

Und schliesslich ersieht man aus Fragment III, wie sie beim Abdestillieren des Quecksilbers für genügenden Luftabschluss gesorgt haben: sie haben einfach das offene Ende der Glasröhre zu einer Kapillaren ausgezogen. —

In den Jahren 1825—27 war Oersted jedenfalls der Überzeugung, dass es ihm gelungen war, regulinisches Aluminium darzustellen. Nach dem Vorstehenden ist kein Grund mehr daran zu zweifeln. Auch Wöhler hat die Brauchbarkeit des Oerstedschen Reduktionsverfahrens an sich nicht bestritten.

Man kann sich wundern, dass Oersted später Wöhler gegenüber auf seiner Priorität nicht bestanden hat. Hierbei ist aber zu bedenken, dass Oersteds Aluminium ganz anders war als das Wöhlersche Aluminium von 1827. Letzteres war ein graues Pulver, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser nicht oxydierte, sondern erst mit kochendem Wasser langsam Wasserstoff entwickelte; ferner war es nicht schmelzbar bei einer Hitze, wobei Gusseisen schmilzt.[1] (Der Schmelzpunkt des Aluminiums ist 657° C.). Diese beiden Angaben in Wöhlers Publikation von 1827, von denen die erste nicht ganz und die zweite gar nicht auf Oersteds Aluminium passte, mögen vielleicht Oersted unsicher gemacht und ihn bewogen haben, mit dem Prioritätsanspruch einstweilen nicht hervorzutreten.

[1] Poggendorffs Ann., Bd. 11, 1827, pag. 155.

Und es vergingen noch 18 Jahre, ehe das Wöhlersche Aluminium zu Kügelchen geschmolzen wurde. Man darf auch nicht vergessen, dass Oersted den ihm befreundeten und mit experimentellen Hilfsmitteln viel besser ausgerüsteten Wöhler selber aufgefordert hatte, die Versuche mit dem Aluminiumchlorid fortzusetzen.

Was für Oersted die Hauptsache war, geht sowohl aus dem Referat als aus den nachgelassenen Konzepten deutlich hervor. Er hat einen Weg finden wollen, einen möglichst direkten Weg von der Tonerde, und gar von der Porzellanerde zu dem metallischen Aluminium. Er hat den Weg auch gefunden.

Færdig fra Trykkeriet d. 26. Marts 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III,** 15.

ZUR KENNTNIS DES ALUMINIUMAMALGAMS

VON

I. FOGH

MIT 1 TAFEL

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HOST & SON. KGL. HOF-BOGHANDEL.
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Bei einer experimentellen Nachprüfung der von Oersted im Jahre 1825 angewandten Methode zur Darstellung von metallischem Aluminium durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf Aluminiumchlorid war es von Interesse, den Betrag der Löslichkeit des Aluminiums in Quecksilber, und zwar sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als bei dem Siedepunkt des Quecksilbers, wenigstens annähernd zu kennen. Ich habe daher eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt.

Um das Quecksilber bei Siedehitze mit Aluminium zu sättigen, wurde dasselbe in einem Reagenzglase aus Jenaglas mit einem Streifen Aluminiumblech im Wasserstoffstrome erwärmt. Mittels eines abgeplatteten auf und ab beweglichen Glasstabes konnte das zusammengerollte Blech unter der Oberfläche des Quecksilbers festgehalten und später das fertige Amalgam gut durchgerührt werden. Nach 2—3stündigem Kochen war die Lösung gesättigt, was daran erkannt wurde, dass das Metall an der Oberfläche dickflüssig und breiartig geworden war. Dann wurde mit der Saugpumpe ein Teil des heissen Amalgams in ein Glasrohr aufgesaugt, wobei es durch einen Pfropfen von Glaswolle, der in einer Erweiterung am unteren Ende des Rohres angebracht war, ganz blank filtriert wurde. Nach dem Erkalten wurde das Amalgam gewogen und mit Salzsäure zersetzt und das in Lösung gegangene Aluminium als Oxyd bestimmt.

Aus 82,4 g Amalgam erhielt ich 0,319 g Aluminium, entsprechend 0,387 g Aluminium auf 100 g Amalgam.

Ein zweiter Versuch ergab in 104,6 g der heiss gesättigten Lösung 0,402 g Aluminium, also auf 100 g Amalgam 0,384 g Aluminium.

Nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und Filtration durch Glaswolle fand ich in 86,7 g Amalgam 0,0019 g Aluminium, also in 100 g der kaltgesättigten Lösung nur 0,002 g Aluminium.

Der Versuch wurde in grösserem Masstabe wiederholt. Hierzu diente eine an dem einen Ende ausgezogene und knieförmig gebogene Jenaröhre; an der Biegungsstelle war ein Filter aus Glaswolle angebracht. Nachdem Aluminiumstreifen von passender Länge eingelegt und die Röhre auch an dem anderen Ende ausgezogen und gebogen worden war, wurde sie zur Hälfte mit Quecksilber gefüllt und in horizontaler Lage in einem Gasofen erhitzt. Nach 3stündigem Kochen wurde durch Neigen des Apparates bewirkt, dass die Lösung unter dem Drucke des eingeleiteten Wasserstoffs durch die Glaswolle hindurch in eine mit Wasserstoff gefüllte Vorlage floss.

Aus 384,5 g der nach 24stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur filtrierten Lösung erhielt ich 0,0069 g Aluminium, entsprechend 0,0018 g Aluminium auf 100 g der kaltgesättigten Lösung.

Da nach obigen Versuchen 100 g Quecksilber bei Siedehitze etwa 0,38 g Aluminium lösen und andrerseits 0,38 g Aluminium mit 1,6 g Kalium äquivalent sind, so folgt, dass bei der Reduktion des Aluminiumchlorids nach dem Oerstedschen Verfahren das Kaliumamalgam nicht mehr als 1,6 pCt. Kalium enthalten darf. Ist es konzentrierter, so scheidet sich ein Teil des reduzierten Aluminiums

als schwarzes, schlammiges Pulver aus und ist in metallischer Form nicht zu gewinnen.

Die beim Erkalten der heissgesättigten Lösung an der Oberfläche sich ausscheidende breiige Masse enthält also die Hauptmenge des Aluminiums. Sie zeigt im Mikroskop dendritische Struktur. Wahrscheinlich ist es ein solches Präparat, welches J.-B. Baille und C. Féry[1] als ein festes Aluminiumamalgam aufgefasst haben. Sie haben die mikrokristallinische Struktur erkannt und 8,8 pCt. Aluminium gefunden, was mit der Formel Al_2Hg_3 übereinstimmt.

Tatsächlich kann man aber noch einen grossen Teil der dieser Formel entsprechenden Quecksilbermenge mechanisch entfernen, wenn man das Präparat, mit Paraffinöl bedeckt, auf Glaswolle bringt und zentrifugiert. Auf diese Weise wurde eine mattgraue Substanz erhalten, welche im Mikroskop ein Gewirr von feinen Nadeln erkennen liess und 37 pCt. Aluminium enthielt, also 4 bis 5 Atome Aluminium auf ein Atom Quecksilber. Beim Erwärmen schmolz das Präparat nicht; das Quecksilber verdampfte leicht und vollständig, und dabei schien sich die kristallinische Struktur nicht zu ändern. Am wahrscheinlichsten ist daher die Annahme, dass dieses Präparat aus Aluminiumkristallen besteht, an deren Oberfläche noch sehr viel Quecksilber haftet. Die Mikrophotographie, Fig. 1, zeigt das Aluminium nach dem Abdestillieren des Quecksilbers. (Vergrösserung 7fach).

Es war zu erwarten, dass das Aluminium sich noch besser von dem anhaftenden Quecksilber befreien liesse, wenn es gelänge, dasselbe in grösseren wohlausgebildeten Kristallen zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde die siedend heiss filtrierte Lösung in einer auf 350° C. vorge-

[1] Ann. de Chim. et de Physique. 6. série, tome XVII, pag. 246.

wärmten Vorlage aufgefangen, welche in einem elektrischen Widerstandsofen lag und mit Asbest umgeben war; durch Regulieren des Stromes wurde dafür gesorgt, dass eine ganz langsame und sehr gleichmässige Abkühlung stattfand. Nach Verlauf von 5 Stunden war die Temperatur auf 40° C. gefallen; das Präparat wurde, mit Paraffinöl bedeckt, 20 Stunden sich selbst überlassen. Als dann das Quecksilber durch Filtrieren und Centrifugieren so weit als möglich entfernt war, blieb eine metallglänzende Masse übrig, in welcher schon bei ganz schwacher Vergrösserung Kristalle zu erkennen waren. Die Photographie, Fig. 2, zeigt ein solches Präparat. (Vergrösserung 15fach.)

Der Gehalt an Aluminium war hier 50 pCt., entsprechend 7 bis 8 Aluminiumatomen auf ein Atom Quecksilber. Die Kristalle schmolzen beim Erwärmen nicht; nachdem das Quecksilber verdampft war, zeigte es sich sehr deutlich, dass die Kristallform keine Änderung erlitten hatte. Die Photographie, Fig. 3, zeigt das reine Aluminium nach dem Abdestillieren des Quecksilbers. (Vergrösserung 15fach). Ein Vergleich der beiden Figg. 2 und 3 wird überzeugend dartun, dass auch das bei langsamem Erkalten erhaltene Präparat nicht als ein Aluminiumamalgam, sondern als oberflächlich amalgamiertes Aluminium aufzufassen ist.

Die Einwirkung des siedenden Quecksilbers auf das Aluminium scheint also nur in einem Auflösen und Umkristallisieren zu bestehen. Die heiss gesättigte Lösung enthält in 100 g etwa 0,38 g Aluminium, die bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung in der gleichen Menge nur 2 mg Aluminium.

Færdig fra Trykkeriet d. 28. Februar 1921.

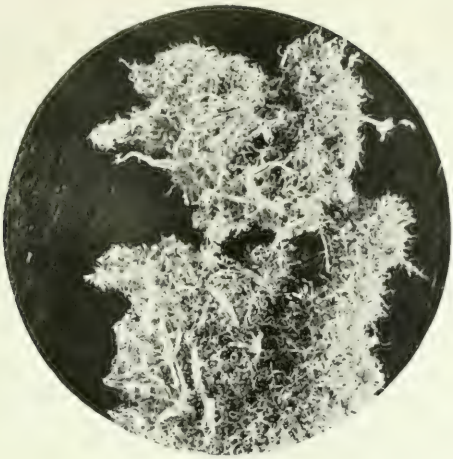


Fig. 1.

Fig. 2.

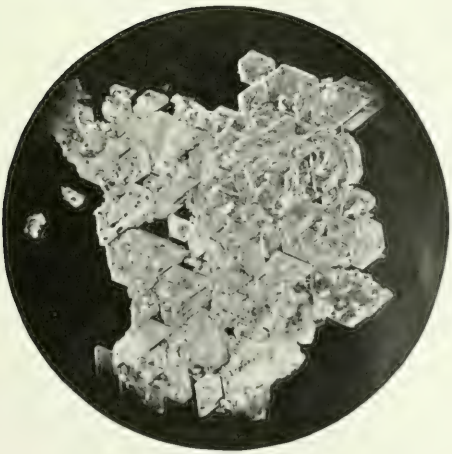


Fig. 3.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 16.

SUR LA GÉNÉRALISATION

DU

PROBLÈME DE FERMAT

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

I. Remarques sur le problème de Fermat.

On sait que Lagrange a indiqué une méthode merveilleuse pour résoudre le problème proposé par Fermat, problème qui n'est au fond autre chose que celui-ci:

Déterminer les positifs entiers u et v qui satisfont à l'équation indéterminée

$$u^2 - av^2 = (-1)^\varepsilon \tag{1}$$

où a est un entier qui n'est pas égal à un carré, tandis que ε est un entier quelconque, pair ou impair.

Or, la méthode ingénieuse de Lagrange, fondée sur la fraction continue qui représente $\sqrt{a}$, montre clairement que les propriétés des nombres u et v, parfaitement déterminés à l'aide de a, se rattachent aux propriétés les plus cachées et les plus énigmatiques de ce nombre.

De plus, supposons, dans (1), que ε soit un nombre pair, cette équation indéterminée a toujours une infinité de solutions, mais on n'a pas encore réussi à déterminer les nombres a, pour lesquels l'équation susdite est résoluble pour une valeur impaire de ε.

Désignons maintenant par

$$u_1, v_1;\ u_2, v_2;\ u_3, v_3;\ \ldots;\ u_n, v_n;\ \ldots \tag{2}$$

l'ensemble des solutions de l'équation indéterminée (1), supposée résoluble, nous aurons, en désignant par n et r des positifs entiers quelconques,

$$(3) \qquad u_{nr} = \sum_{s=0}^{< \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} u_r^{n-2s} v_r^{2s} a^s$$

$$(4) \qquad v_{nr} = \sum_{s=0}^{\leqq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} u_r^{n-2s-1} v_r^{2s+1} a^s,$$

ce qui donnera immédiatement les trois congruences, valables pour une valeur quelconque de n,

$$(5) \qquad u_{nr} \equiv u_r^n \pmod{a}$$

$$(6) \qquad v_{nr} \equiv n u_r^{n-1} v_r \pmod{a}$$

$$(7) \qquad v_{nr} \equiv 0 \pmod{v_r},$$

et, par une valeur paire de n,

$$(8) \qquad v_{2nr} \equiv 0 \pmod{u_r v_r},$$

tandis que l'hypothèse n impair donnera

$$(9) \qquad u_{2nr+r} \equiv 0 \pmod{u_r}.$$

La nature des nombres u_n est du reste peu connue, tandis qu'il existe une infinité des nombres v_n qui sont divisibles par un positif entier quelconque p, et ces valeurs v_n se présentent par intervalles réguliers dans l'ensemble (2).

En effet, il est évident que cette autre équation indéterminée, de la même forme que (1),

$$(10) \qquad u^2 - p^2 a v^2 = (-1)^\varepsilon$$

admet, au moins pour ε pair, une infinité de solutions

$$(11) \qquad u_1', v_1'; \; u_2', v_2'; \; u_3', v_3'; \ldots; \; u_n', v_n'; \ldots.$$

Or, l'équation (10) se présentant aussi sous cette autre forme

$$(12) \qquad u^2 - a(pv)^2 = (-1)^\varepsilon,$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (1), il est évident qu'une solution quelconque u'_m, v'_m de l'ensemble (11) est déterminée par les solutions u_u, v_u, de sorte que nous aurons

$$u'_n = u_{m_n} \qquad v'_n = \frac{1}{p} v_{m_n}; \tag{13}$$

c'est-à-dire qu'il existe une infinité des nombres v_n qui sont divisibles par le positif entier quelconque p.

Inversement, supposons divisible par p le nombre v_n, il est évident que

$$u_n, \quad \frac{1}{p} v_n$$

est une solution de (12).

Cela posé, il est facile de démontrer le théorème général:

I. Soit v_r le premier des nombres v_m qui est divisible par le positif entier quelconque p, les v_{nr} forment l'ensemble des nombres v_m qui sont divisibles par p, et nous aurons, quel que soit l'indice n,

$$u'_n = u_{nr}, \quad v'_n = \frac{1}{p} v_{nr}. \tag{14}$$

En effet, v_r étant le plus petit des nombres v_m qui soit divisible par p, on aura évidemment

$$v'_1 = u_r, \quad v'_1 = \frac{1}{p} v_r;$$

formons ensuite, en vertu des formules (3) et (4), les expressions de u'_n et v'_n, à l'aide de u'_1 et v'_1, nous trouvons précisément les formules (14).

Dans ce qui suit nous désignons par le symbole

$$k = (a_0, a_1, a_2, \ldots, a_n)$$

la fraction continue finie

$$k = a_0 + \cfrac{1}{a_1 + \cfrac{1}{a_2 + \cfrac{1}{\ddots + \cfrac{1}{a_n}}}}.$$

Supposons ensuite infinie et périodique la fraction continue, de sorte que l'ensemble

$$a_{r+1},\ a_{r+2},\ \ldots,\ a_n$$

forme la première période, nous désignons par le symbole

$$K = [a_0,\ a_1,\ \ldots,\ a_r,\ (a_{r+1},\ a_{r+2},\ \ldots,\ a_n)]$$

la valeur de cette fraction continue infinie.

Ces définitions adoptées, on aura, en désignant par a un positif entier quelconque,

$$\sqrt{a^2+1} = [a,\ (2a)]; \tag{15}$$

c'est-à-dire que les solutions entières de l'équation indéterminée

$$u_n^2 - (a^2+1)\,v_n^2 = (-1)^n \tag{16}$$

sont déterminées par les formules récursives

$$u_n = 2a\,u_{n-1} + u_{n-2}$$
$$v_n = 2a\,v_{n-1} + v_{n-2}$$

et les valeurs initiales

$$u_1 = a, \qquad v_1 = 1$$
$$u_2 = 2a^2+1, \quad v_2 = 2a.$$

On aura de même

$$\sqrt{4a^2+4} = [2a,\ (a,\ 4a)]; \tag{17}$$

c'est-à-dire que l'équation indéterminée

$$u_n'^2 - (4a^2+4)\,v_n'^2 = 1$$

a les solutions

$$u_n' = u_{2n}, \quad v_n' = \tfrac{1}{2}v_{2n}, \tag{18}$$

tandis que l'équation correspondante

$$u^2 - (4a^2 + 4)\, v^2 = -1$$

n'admet pas des solutions entières de u et v.

Soient maintenant

$$\frac{y_0}{z_0}, \quad \frac{y_1}{z_1}, \quad \frac{y_2}{z_2}, \quad \ldots, \quad \frac{y_n}{z_n}, \quad \ldots \ldots$$

$$\frac{y'_0}{z'_0}, \quad \frac{y'_1}{z'_1}, \quad \frac{y'_2}{z'_2}, \quad \ldots, \quad \frac{y'_n}{z'_n}, \quad \ldots \ldots$$

les réduites des deux fractions continues (15) et (17), on aura

$$u_n = y_{n-1}, \quad v_n = z_{n-1}$$

$$u'_n = y'_{2n-1}, \quad v'_n = z'_{2n-1},$$

ce qui donnera par conséquant

$$y'_{2n-1} = y_{2n-1}, \quad z'_{2n-1} = \tfrac{1}{2} z_{2n-1} \tag{19}$$

De plus, on trouvera par la conclusion de n à $n+1$

$$y'_{2n} = 2\, y_{2n}, \quad z'_{2n} = z_{2n}, \tag{20}$$

d'où provient la proposition curieuse:

II. Une réduite quelconque de la fraction continue $[a, (2a)]$ est précisément la moitié de la réduite correspondante de $[2a, (a, 4a)]$.

Revenons maintenant à l'équation indéterminée (16), il est évident que les deux polynomes entiers

$$\varphi_n(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} x^{n-2s} (x^2+1)^s \tag{21}$$

$$\psi_n(x) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} x^{2n-2s-1} (x^2+1)^s, \tag{22}$$

formés à l'aide des formules (3) et (4) en y substituant

$$u_r = x, \quad v_r = 1, \quad a = x^2 + 1,$$

satisfont, quel que soit l'indice n, à l'identité algébrique

$$(23) \qquad (\varphi_n(x))^2 - (x^2+1)\,(\psi_n(x))^2 = (-1)^n,$$

parce que cette équation algébrique, du degré $2n$ au plus, est satisfaite par une valeur positive entière quelconque de x.

II. Généralisations du problème de Fermat.

La formule (23) de l'article précédent conduira naturellement à chercher des généralisations convenables du problème de Fermat.

A cet effet, soit tout d'abord

$$(1) \qquad \varphi,\ \varphi_1,\ \varphi_2,\ \varphi_3,\ \cdots,\ \varphi_{n-1}$$

n quantités quelconques, par exemple des fonctions rationnelles de la variable complexe x, assujetties à satisfaire aux conditions

$$(2) \qquad \varphi_r = \varphi_{n-r}, \quad 1 \leqq r \leqq n-1,$$

nous avons à étudier la fraction continue périodique

$$(3) \qquad K = [\varphi, (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots, \varphi_{n-1}, 2\varphi)],$$

Soient maintenant

$$(4) \qquad \frac{y_1}{z_1}, \ \frac{y_2}{z_2}, \ \cdots, \ \frac{y_{n-1}}{z_{n-1}}, \ \frac{y_n}{z_n}$$

les réduites de la fraction continue finie

$$k = (\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \cdots, \varphi_{n-1}, 2\varphi),$$

les conditions (2) entraînent, comme dans la théorie des Nombres, l'égalité

$$z_{n-1} = y_{n-2},$$

parce que nous aurons

$$\frac{y_{n-1}}{y_{n-2}} = (\varphi_{n-1}, \varphi_{n-2}, \cdots, \varphi_2, \varphi_1) = \frac{y_{n-1}}{z_{n-1}}.$$

Cela posé, les deux dernières des réduites (4) deviennent

$$\frac{y_{n-1}}{y_{n-2}}, \quad \frac{2\varphi y_{n-1} + y_{n-2}}{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}},$$

et la valeur de la fraction continue périodique

$$\xi = [(\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3, \ldots, \varphi_{n-1}, 2\varphi)]$$

est une racine de l'équation quadratique

$$\frac{(2\varphi y_{n-1} + y_{n-2})\,\xi + y_{n-1}}{(2\varphi y_{n-2} + z_{n-2})\,\xi + y_{n-2}} = \xi.$$

Posons

$$\xi = \frac{\varphi y_{n-1} + \sqrt{\varphi^2 y_{n-1}^2 + (2\varphi y_{n-2} + z_{n-2})\, y_{n-1}}}{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}},$$

nous aurons par conséquent

$$K = \varphi + \frac{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}}{\varphi y_{n-1} + \sqrt{\varphi^2 y_{n-1}^2 + (2\varphi y_{n-2} + z_{n-2})\, y_{n-1}}},$$

ce qui donnera, après une simple réduction,

$$K = \sqrt{\varphi^2 + \frac{2\varphi y_{n-2} + z_{n-2}}{y_{n-1}}} = \sqrt{A}, \tag{5}$$

où A est une fonction rationnelle de la variable complexe x, pourvu que les φ soient de telles fonctions.

Remarquons maintenant que la formule (3) se présente sous cette autre forme aussi

$$\sqrt{A} = [\varphi, (\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{n-1}, 2\varphi, \varphi_1, \ldots, \varphi_{nk-1}, 2\varphi)],$$

où k est un positif entier quelconque, nous aurons évidemment

$$\sqrt{A} = (\varphi, \varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_{nk-1}, \varphi + \sqrt{A}), \tag{6}$$

où la fraction continue est finie.

Soient ensuite

$$\frac{y_0}{z_0}, \quad \frac{y_1}{z_1}, \quad \frac{y_2}{z_2}, \quad \ldots, \quad \frac{y_r}{z_r}, \ldots \tag{7}$$

les réduites de la fraction continue (6), nous aurons par conséquent

$$\sqrt{A} = \frac{(\varphi + \sqrt{A})\, y_{nk-1} + y_{nk-2}}{(\varphi + \sqrt{A})\, z_{nk-1} + z_{nk-2}},$$

d'où, en séparant les termes rationnels et irrationnels,

$$\begin{aligned} \varphi\, y_{nk-1} + y_{nk-2} &= A\, z_{nk-1} \\ \varphi\, z_{nk-1} + z_{nk-2} &= y_{nk-1}, \end{aligned}$$

ce qui donnera, après l'élimination de φ,

$$y_{nk-1}^2 - A\, z_{nk-1}^2 = (-1)^{nk}, \tag{8}$$

formule qui représente évidemment une généralisation très étendue du problème de Fermat.

Soit par exemple

$$K = [x,\ (1,\ 1,\ 1, \ldots,\ 1,\ 2x)],$$

où la période contient n nombres 1, les réduites de la fraction continue finie, formée par la période, deviennent

$$\frac{1}{1},\ \frac{2}{1},\ \frac{3}{2},\ \frac{5}{3},\ \ldots,\ \frac{a_n}{a_{n-1}},\ \frac{2a_n x + a_{n-1}}{2a_{n-1}x + a_{n-2}},$$

où les nombres

$$a_0,\ a_1,\ a_2,\ a_3,\ \ldots,\ a_n,\ \ldots$$

forment la suite de Fibonacci, savoir

$$a_0 = a_1 = 1, \quad a_n = a_{n-1} + a_{n-2}.$$

Dans ce cas il résulte, en vertu de (5),

$$A = x^2 + \frac{2a_{n-1}x + a_{n-2}}{a_n},$$

tandis que les réduites (7) deviennent

$$\frac{x}{1},\ \frac{x+1}{1},\ \frac{2x+1}{2},\ \frac{3x+2}{3},\ \ldots,\ \frac{a_n x + a_{n-1}}{a_n},$$

ce qui donnera, en vertu de (8),

$$(a_n x + a_{n-1})^2 - \left(x^2 + \frac{2a_{n-1}x + a_{n-2}}{a_n}\right) a_n^2 = (-1)^{n+1},$$

identité qui est valable pour une valeur quelconque de n; c'est-à-dire que nous avons démontré la proposition, très connue:

III. Soit $n \geqq 2$, les éléments de la suite de Fibonacci satisfont à la condition

$$a_{n-1}^2 - a_n a_{n-2} = (-1)^n \quad (9)$$

Soit maintenant n un nombre pair, il résulte, en vertu de (9),

$$a_{2n} a_{2n-2} = a_{2n-1}^2 + 1;$$

c'est-à-dire que a_{2n} est toujours un nombre de la forme $4m+1$ ou $4m+2$.

III. Sur un problème algébrique.

On voit que la généralisation la plus idéale du problème de Fermat est évidemment représentée par le problème suivant:

Soit

$$f(x) = a_0 x^{2p} + a_1 x^{2p-1} + \ldots + a_{2p-1} x + a_{2p} \quad (1)$$

un polynome entier d'un degré pair et non égal à un carré, savoir que les zéros de $f(x)$ ne sont pas tous d'un ordre de multiplicité pair, il s'agit de déterminer tous les polynomes entiers

$$\varphi_n(x) = \alpha_0 x^n + \alpha_1 x^{n-1} + \ldots + \alpha_{n-1} x + \alpha_n$$
$$\psi_n(x) = \beta_0 x^{n-p} + \beta_1 x^{n-p-1} + \ldots + \beta_{n-p-1} x + \beta_{n-p}$$

qui satisfont à l'identité

$$(\varphi_n(x))^2 - f(x)(\psi_n(x))^2 = (-1)^{n\varepsilon} \quad (2)$$

et dont les coefficients sont de la même nature que ceux du polynome donné $f(x)$.

Or, il saute aux yeux que ce problème n'admet pas généralement, pour $p > 1$, des solutions de la nature susdite.

En effet, l'identité en question étant du degré $2n$, elle donne précisément $2n+1$ conditions entre les coefficients α, α, β, équations qui contiennent seulement

$$(n+1)+(n-p+1) = 2n-p+2 < 2n+1$$

inconnues, savoir les coefficients α et β.

Or, il est très facile de démontrer le théorème fondamental:

IV. Supposons qu'il existe deux polynomes entiers $\varphi_1(x)$ et $\psi_1(x)$ qui satisfont à une identité algébrique de la forme (2), cette même identité admet une infinité d'autres solutions, savoir

$$(3) \qquad \varphi_m(x) = \sum_{s=0}^{\leqq \frac{m}{2}} \binom{m}{2s} (\varphi_1(x))^{m-2s} (\psi_1(x))^{2s} (f(x))^s$$

$$(4) \qquad \psi_m(x) = \sum_{s=0}^{\leqq \frac{m-1}{2}} \binom{m}{2s+1} (\varphi_1(x))^{m-2s-1} (\psi_1(x))^{2s+1} (f(x))^s.$$

En effet, supposons tout d'abord que l'identité algébrique (2) ait deux solutions φ_1, ψ_1 et φ_2, ψ_2, savoir

$$\varphi_1^2 - f\psi_1^2 = (-1)^{\varepsilon_1}$$
$$\varphi_2^2 - f\psi_2^2 = (-1)^{\varepsilon_2},$$

je dis que ces autres polynomes entiers

$$(5) \quad \begin{cases} \varphi_3 = \varphi_1\varphi_2 + \psi_1\psi_2 f \\ \psi_3 = \psi_2\varphi_1 + \psi_1\varphi_2 f \end{cases}$$

$$(6) \quad \begin{cases} \varphi_4 = \varphi_1\varphi_2 - f\psi_1\psi_2 \\ \psi_4 = \varphi_1\psi_2 - \varphi_2\psi_1 \end{cases}$$

satisfont à l'identité

(7) $$(\varphi(x))^2 - f(x)\,(\psi(x))^2 = (-1)^{\varepsilon_1+\varepsilon_2}.$$

Quant à la démonstration de ce postulat, on aura, en vertu de (5) et (6),

$$(\varphi_1 \pm \psi_1\sqrt{f})\,(\varphi_2 \pm \psi_2\sqrt{f}) = \varphi_3 \pm \psi_3\sqrt{f}$$
$$(\varphi_1 \pm \psi_1\sqrt{f})\,(\varphi^2 \mp \psi_2\sqrt{f}) = \varphi_4 \pm \psi_4\sqrt{f},$$

ce qui montrera que l'identité (7) admet les deux systèmes de solutions

$$\varphi(x) = \varphi_3, \quad \psi(x) = \psi_3$$
$$\varphi(x) = \varphi_4, \quad \psi(x) = \psi_4.$$

On voit du reste que le degré ou de φ_3 ou de φ_4 est précisément égal à la somme des degrés de $\varphi_1(x)$ et de $\varphi_2(x)$.

Supposons maintenant que l'identité algébrique (2) soit satisfaite par les polynomes entiers $\varphi_1(x)$ et $\psi_1(x)$, puis désignons par m un positif entier quelconque, nous aurons, en vertu de (3) et (4),

$$(\varphi_1(x) \pm \psi_1(x)\sqrt{f(x)})^m = \varphi_m(x) \pm \psi_m(x)\sqrt{f(x)},$$

ce qui donnera généralement

(8) $$(\varphi_m(x))^2 - f(x)\,(\psi_m(x))^2 = (-1)^{m\varepsilon},$$

pourvu que

$$(\varphi_1(x))^2 - f(x)\,(\psi_1(x))^2 = (-1)^{\varepsilon}.$$

IV. Polynomes du second degré.

Étudions maintenant le cas exclu $p = 1$, et posons, pour simplifier les formules,

(1) $$f(x) = a^2x^2 + bx + c,$$

où il faut supposer par conséquent

(2) $$b^2 - 4a^2c \neq 0,$$

nous avons tout d'abord à démontrer le théorème fondamental:

V. Soit n un positif entier quelconque, il existe toujours deux polynomes entiers $\varphi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ du degré n, respectivement $n-1$, qui satisfont à l'identité algébrique

$$(3) \qquad (\varphi_n(x))^2 - f(x)\,(\psi_n(x))^2 = (-1)^{n\varepsilon},$$

où ε est un entier quelconque, pair ou impair.

A cet effet, nous étudions tout d'abord le cas $n = 1$, de sorte qu'il s'agit de déterminer les deux polynomes

$$\varphi_1(x) = \alpha x + \beta$$
$$\psi_1(x) = \gamma$$

qui satisfont à l'identité

$$(\alpha x + \beta)^2 - (a^2x^2 + bx + c)\,\gamma^2 = (-1)^{\varepsilon},$$

ce qui donnera immédiatement

$$\alpha^2 = a^2\gamma^2, \quad 2\alpha\beta = b\gamma^2, \quad \beta^2 - c\gamma^2 = (-1)^{\varepsilon}.$$

Posons $\qquad \alpha = a\gamma,$

il résulte $\qquad 2a\beta = b\gamma,$

ce qui donnera

$$\gamma^2 = \frac{4a^2}{(b^2 - 4a^2c)\,(-1)^{\varepsilon}},$$

de sorte que nous aurons finalement

$$\alpha = \frac{2a^2}{\sqrt{(b^2-4a^2c)(-1)^{\varepsilon}}}, \quad \beta = \frac{b}{\sqrt{(b^2-4a^2c)(-1)^{\varepsilon}}}.$$
$$\gamma = \frac{2a}{\sqrt{(b^2-4a^2c)(-1)^{\varepsilon}}},$$

où le signe de γ est arbitraire, et où il est de même permis de changer les signes et de α et de β.

Posons encore pour abréger

$$(4) \qquad \Omega = \sqrt{(b^2-4a^2c)(-1)^{\varepsilon}},$$

nous aurons par conséquent

$$(5) \qquad \varphi_1(x) = \frac{2a^2x+b}{\Omega}, \quad \psi_1(x) = \frac{2a}{\Omega},$$

ce qui donnera le système de solutions d'un degré quelconque

$$(6) \quad \varphi_n(x) = \frac{1}{\Omega^n} \cdot \sum_{s=0}^{<\frac{n}{2}} \binom{n}{2s} (2a^2x+b)^{n-2s} (2a)^{2s} (a^2x^2+bx+c)^s$$

$$(7) \quad \psi_n(x) = \frac{1}{\Omega^n} \cdot \sum_{s=0}^{<\frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} (2a^2x+b)^{n-2s-1} (2a)^{2s+1} (a^2x^2+bx+c)^s.$$

Quant aux solutions de l'identité algébrique (3), dont nous venons de démontrer l'existence, nous avons à démontrer cet autre théorème fondamental:

VI. Les polynomes entiers de x, déterminés par les formules (6) et (7), représentent tous les systèmes des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique (3).

En effet, soit

$$\Phi_n(x) = b_0x^n + b_1x^{n-1} + \ldots + b_{n-1}x + b_n$$
$$\Psi_n(x) = c_0x^{n-1} + c_1x^{n-2} + \ldots + c_{n-2}x + c_{n-1}$$

deux polynomes entiers qui satisfont à l'identité (3), on aura, en cherchant, dans cette identité, les coefficients des puissances x^{2n}, respectivement x^{2n-1},

$$b_0^2 = a^2c_0^2$$
$$2b_0b_1 = 2a^2c_0c_1 + bc_0^2,$$

ce qui donnera

$$(8) \quad \begin{cases} b_0 = ac_0 \\ 2ab_1 = 2a^2c_1 + bc_0. \end{cases}$$

Or, les deux polynomes entiers

$$(9) \quad \begin{cases} \Phi(x) = \Phi_n(x)\varphi_1(x) - f(x)\Psi_n(x)\psi_1(x) \\ \Psi(x) = \Psi_n(x)\varphi_1(x) - \Phi_n(x)\psi_1(x) \end{cases}$$

sont des solutions d'une identité de la forme (3), et on voit, en vertu de (8), que le degré de $\Psi(x)$ ne peut jamais dépasser $n-2$, c'est-à-dire que $\Phi(x)$ est du degré $n-1$ au plus.

De plus, je dis que les polynomes $\Phi(x)$ et $\Psi(x)$, définis par les formules (9) sont précisément des degrés $n-1$ respectivement $n-2$, parce que nous aurons, en vertu de (9),

$$\pm \Phi_n(x) = \varphi_1(x)\,\Phi(x) + \psi_1(x)\,\Psi(x) f(x)$$
$$\pm \Psi_n(x) = \psi_1(x)\,\Phi(x) + \varphi_1(x)\,\Psi(x).$$

Cela posé, soit tout d'abord $n=2$, on aura par conséquent

$$\Phi(x) = \varphi_1(x), \quad \Psi(x) = \psi_1(x),$$

ce qui donnera

$$\Phi_2(x) = \varphi_2(x), \quad \Psi_2(x) = \psi_2(x),$$

et la conclusion de n à $n+1$ est évidente.

On voit que le théorème VI se présente aussi sous cette autre forme, fondamentale dans ce qui suit:

VII. Soient a, b, c des nombres complexes, assujettis à satisfaire aux deux conditions

$$a \neq 0, \quad b^2 \neq 4a^2c,$$

mais étant du reste arbitraires, il existe deux et seulement deux polynomes $\varphi_n(x)$ et $\psi_n(x)$ du degré n, respectivement $n-1$, qui satisfont à l'identité algébrique

$$(\varphi_n(x))^2 - (ax^2+bx+c)\,(\psi_n(x))^2 = (-1)^n\varepsilon.$$

Quant à la racine carrée du polynome $f(x)$ qui figure dans l'identité algébrique générale (3), on trouvera immédiatement la fraction continue périodique

$$(10) \quad \sqrt{a^2x+bx+c} = \left[ax+\frac{b}{2a}, \left(\frac{2ax+\frac{b}{a}}{c-\frac{b^2}{4a^2}}, \; 2ax+\frac{b}{a} \right) \right],$$

dont les deux premières réduites deviennent

$$(11)\qquad \frac{ax+\dfrac{b}{2a}}{1},\quad \frac{2\left(ax+\dfrac{b}{2a}\right)^2+1}{\dfrac{c-\dfrac{b^2}{4a^2}}{2ax+\dfrac{b}{a}}};$$

c'est-à-dire que la fraction continue (10) conduira seulement aux solutions $\varphi_{2n}(x)$, $\psi_{2n}(x)$ de l'identité algébrique (3), tandis qu'il est impossible d'obtenir, par ce point de vue, les solutions $\varphi_{2n-1}(x)$, $\psi_{2n-1}(x)$.

Dans l'article VI nous avons à étudier plus amplement les propriétés de la fraction continue (10).

V. Solutions aux coefficients entiers.

Supposons maintenant entiers les coefficients a, b, c qui figurent dans le polynome

$$(1)\qquad f(x) = a^2x^2 + bx + c,$$

les solutions aux coefficients entiers, $\Phi_n(x)$ et $\Psi_n(x)$, de l'identité algébrique

$$(2)\qquad (\Phi_n(x))^2 - f(x)\,(\Psi_n(x))^2 = (-1)^n$$

présentent un intérêt particulier.

Or, de telles solutions aux coefficients entiers étant à chercher parmi les solutions générales, formées à l'aide des formules (6) et (7) de l'article précédent, il est très facile de démontrer le théorème général:

VIII. Supposons que l'identité algébrique susdite admette des solutions aux coefficients entiers, puis supposons que $\varphi_p(x)$ et $\psi_p(x)$ soient les pre-

mières des solutions générales qui aient des coefficients entiers, la suite

(3) $\varphi_p(x)$, $\psi_p(x)$; $\varphi_{2p}(x)$, $\psi_{2p}(x)$; ...; $\varphi_{np}(x)$, $\psi_{np}(x)$; ...

représente toutes les solutions aux coefficients entiers.

En effet, supposons entiers les coefficients de $\varphi_p(x)$ et de $\psi_p(x)$, les formules

$$(4) \qquad \varphi_{np}(x) = \sum_{s=0}^{\leqq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} (\varphi_p(x))^{n-2s} (\psi_p(x))^{2s} (f(x))^s$$

$$(5) \qquad \psi_{np}(x) = \sum_{s=0}^{\leqq \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} (\varphi_p(x))^{n-2s-1} (\psi_p(x))^{2s+1} (f(x)^s,$$

tirées directement des formules générales (3) et (4) de l'article III, montrent clairement que tous les polynomes de la suite (3) ont des coefficients entiers.

Inversement, supposons que les polynomes

$$\varphi_{np+r}(x), \quad \psi_{np+r}(x), \quad 1 \leqq r \leqq p-1,$$

aient des coefficients entiers, les deux autres polynomes

$$\pm \varphi_r(x) = \varphi_{np+r}(x)\,\varphi_{np}(x) - \psi_{np+r}(x)\,\psi_{np}(x)\,f(x)$$
$$\pm \psi_r(x) = \varphi_{np+r}(x)\,\psi_{np}(x) - \psi_{np+r}(x)\,\varphi_{np}(x)$$

auront la même propriété, ce qui est impossible, parce que $r < p$, et nous avons supposé que $\varphi_p(x)$ et $\psi_p(x)$ soient les premières des solutions générales, dont les coefficients soient des nombres entiers.

Remarquons maintenant que les expressions de $\varphi_n(x)$ et de $\psi_n(x)$, indiquées par les formules (6) et (7) de l'article précédent, contiennent le diviseur commun Ω^n, où

$$\Omega = \sqrt{(-1)^{\varepsilon}(b^2 - 4a^2c)},$$

puis supposons $\varepsilon = 1$, il résulte immédiatement:

IX. Supposons que l'identité algébrique

$$(\varphi(x))^2 - f(x)(\psi(x))^2 = -1$$

admette des solutions $\varphi(x)$, $\psi(x)$ aux coefficients entiers, la différence $4a^2c - b^2$ doit nécessairement être un carré, condition nécessaire qui n'est pas généralement suffisante aussi.

Quant au problème qui nous occupe ici, il n'est pas généralement résoluble, savoir il n'existe pas généralement des polynomes $\varphi(x)$, $\psi(x)$ aux coefficients entiers qui satisfont à l'identité algébrique (2).

Soit par exemple

$$f(x) = 4x^2 + 4x + 7,$$

on aura

$$4a^2c - b^2 = 96, \quad \Omega = 4\sqrt{6},$$

ce qui donnera

$$\varphi_1(x) = \frac{2x+1}{\sqrt{6}}, \quad \psi_1(x) = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$\varphi_2(x) = \frac{4x^2+4x+4}{3}, \quad \psi_2(x) = \frac{2x+1}{3}.$$

Déterminons ensuite, en vertu des formules (4) et (5), les $\varphi_{2n}(x)$ et les $\psi_{2n}(x)$, les coefficients de x^{2n}, respectivement de x^{2n-1}, deviennent tous deux

$$\frac{2^{2n-1}}{3^n}.$$

Or, nous avons à démontrer le théorème général:

X. Il existe une infinité de polynomes du second degré $f(x)$, pour lesquels l'identité algébrique (2) admet, comme solutions, des polynomes entiers

$\Phi_n(x)$, $\Psi_n(x)$ étant d'un degré quelconque et ayant des coefficients entiers. Ces polynomes sont ou

$$f(x) = \gamma^2 x^2 + 2\beta x + c,$$

dont les coefficients entiers satisfont à la condition

$$\beta^2 - c\gamma^2 = \pm 1,$$

ou

$$f(x) = 2\gamma^2 x^2 + \beta x + c,$$

où il faut déterminer les coefficients entiers de sorte que

$$\beta^2 - 4c\gamma^2 = +1.$$

En effet, supposons donnés les coefficients entiers a, b, c, il s'agit de déterminer les trois nombres entiers α, β, γ, tels que

$$(\alpha x + \beta)^2 - (a^2 x^2 + bx + c)\gamma^2 = \pm 1,$$

ce qui donnera tout d'abord

$$\beta^2 - c\gamma^2 = \pm 1. \tag{6}$$

Choisissons maintenant un système quelconque de solutions entières de cette équation indéterminée, ce qui détermine β et γ, nous avons encore à résoudre les deux autres équations

$$\alpha = a\gamma, \quad 2\alpha\beta = b\gamma^2,$$

ce qui donnera

$$2a\beta = b\gamma.$$

Or, β et γ étant sans diviseur commun, on aura nécessairement

$$b = k\beta,$$

où k est un nombre entier, ce qui donnera

$$a = \frac{k\gamma}{2}, \quad \alpha = \frac{k\gamma^2}{2}.$$

Soit maintenant γ un nombre impair, k doit être pair, savoir $k = 2k_1$, et on aura par conséquent

$$f(x) = k_1^2 \gamma^2 x^2 + 2k_1 \beta x + c;$$

posons ensuite $k_1 x = x_1$, puis remplaçons x_1 par x, nous aurons

$$f(x) = \gamma^2 x^2 + 2\beta x + c, \tag{7}$$

où β et γ satisfont à l'équation indéterminée (6), ce qui donnera

$$\varphi_1(x) = \gamma^2 x + \beta, \quad \psi_1(x) = \gamma. \tag{8}$$

Soit, au contraire, γ un nombre pair, savoir $\gamma = 2\gamma_1$, il résulte

$$f(x) = 4\gamma_1^2 k^2 x^2 + 2k\beta x + c;$$

posons ensuite $2kx = x_1$, puis introduisons x au lieu de x_1 et γ au lieu de γ_1, nous aurons

$$f(x) = \gamma^2 x^2 + \beta x + c \tag{9}$$

$$\varphi_1(x) = 2\gamma^2 x + \beta, \quad \psi_1(x) = 2\gamma, \tag{10}$$

où il faut supposer par conséquent

$$\beta^2 - 4c\gamma^2 = +1, \tag{11}$$

parce que l'équation correspondante $\beta^2 - 4\gamma^2 = -1$ n'admet pas des solutions entières.

VI. Remarques sur les méthodes diverses.

Revenons maintenant à l'identité algébrique

$$(\varphi(x))^2 - f(x)\,(\psi(x))^2 = \pm 1, \tag{1}$$

où

$$f(x) = a^2 x^2 + bx + c, \tag{2}$$

puis supposons possible un développement en fraction continue périodique de la forme

$$\sqrt{f(x)} = [\varphi,\ (\varphi_1,\ \varphi_2,\ \varphi_3,\ \cdots,\ \varphi_{n-1},\ 2\varphi)], \tag{3}$$

où les φ sont des polynomes entiers de x, qui ont des coefficients entiers, et qui satisfont aux conditions

$$\varphi_r = \varphi_{n-r}, \quad 1 \leqq r \leqq n-1. \tag{4}$$

Supposons ensuite que tous ces polynomes entiers φ_r

soient des positifs entiers, pourvu que x soit égal à un positif entier quelconque qui dépasse une certaine limite, la fraction continue (3) est parfaitement déterminée.

Or, il est très intéressant, ce me semble, que la méthode, indiquée par les formules générales (6) et (7) de l'article IV, peut conduire plus rapidement à la résolution de l'identité (1) que la fraction continue (3), ce qui saute aux yeux dans l'étude des exemples convenables.

Exemple I:

$$f(x) = 4x^2 + 4x - 3 = (2x+1)^2 - 4;$$

on trouvera la fraction continue de la forme (3)

$$\sqrt{f(x)} = [2x,\ (1,\ x-1,\ 2,\ x-1,\ 1,\ 4x)];$$

c'est-à-dire qu'il faut calculer les six premières réduites de cette fraction continue pour obtenir les premières solutions de l'identité correspondante (1).

Appliquons maintenant notre méthode nouvelle, puis posons $\Omega^2 = b^2 - 4a^2c = 64, \quad \Omega = 8,$

nous aurons déjà les premières solutions de l'identité susdite représentées par

$$\varphi_3(x) = 4x^3 + 6x^2 - 1, \quad \psi_3(x) = 2x^2 + 2x.$$

Exemple II:

$$\sqrt{x^2 - 2} = [x-1,\ (1,\ x-2,\ 1,\ 2x-2)];$$

dans ce cas nous aurons

$$\varphi_2(x) = x^2 - 1, \quad \psi_2(x) = x,$$

tandis qu'il faut calculer les quatre premières réduites de la fraction continue.

Exemple III:

$$\sqrt{4x^2 - 4} = [2x-1,\ (1,\ x-2,\ 1,\ 4x-2)];$$

on trouve ici

$$\varphi_2(x) = 2x^2 - 1, \quad \psi_2(x) = x.$$

Exemple IV:

$$\sqrt{(2x+1)^2+4} = [2x+1,\ (x,\ 1,\ 1,\ x,\ 4x+2)];$$

notre méthode nouvelle donnera ici

$$\varphi_1(x) = 2x+2, \quad \psi_1(x) = 1,$$

et nous aurons par conséquent

$$(\varphi_1(x))^2 - (4x^2+4x+5)(\psi_1(x))^2 = -1,$$

tandis que les polynomes $f(x)$, qui figurent dans les trois premiers exemples, ne permettent pas des solutions aux coefficients entiers d'une identité de cette forme.

Supposons maintenant, dans la fraction continue (3), $n = 1$, savoir

(5) $$\sqrt{f(x)} = [\varphi,\ (\varphi_1,\ 2\varphi)],$$

cette fraction continue n'est pas généralement identique à celle obtenue par la formule générale (10) de l'article IV, ce qui est évident, en vertu des exemples suivants:

Exemple I:

$$\sqrt{x^2-1} = [x-1,\ (1,\ 2x-2)] = [x,\ (-x,\ 2x)]$$

Exemple II:

$$\sqrt{x^2+x} = [x,\ (2,\ 2x)] = [x+\tfrac{1}{2},\ (-8x-4,\ 2x+1)].$$

Or, il peut arriver que les deux fractions continues en question deviennent identiques, ce qui a lieu pour les fonctions

$$\sqrt{4x^2+4} = [2x,\ (x,\ 4x)]$$
$$\sqrt{x^2+2} = [x,\ (x,\ 2x)],$$

conséquences immédiates des relations

$$b = 0, \quad 2a \equiv 0 \pmod{c}.$$

Soit, en dernier lieu, la fraction continue (3) de la forme

$$\sqrt{f(x)} = [\varphi, (2\varphi)], \tag{6}$$

la fraction continue (10) de l'article IV ne donne que les solutions aux indices pairs.

Exemple:

$$\sqrt{x^2+1} = [x, (2x)] = [x, (2x, 2x)].$$

Désignons maintenant, pour donner une dernière application de notre méthode générale, par m un positif entier qui n'est pas égal à un carré, puis choisissons les quatre nombres entiers, a, b, c, p, de sorte que

$$a^2p^2 + bp + c = m, \tag{7}$$

nous aurons, pour le polynome entier

$$f(x) = a^2x^2 + bx + c,$$

la relation

$$f(p) = m. \tag{8}$$

Appliquons maintenant notre méthode générale pour résoudre l'identité algébrique (1), qui correspond au polynome $f(x)$ ainsi déterminé, les valeurs numériques

$$\varphi_{2n}(p) = A_{2n}, \quad \psi_{2n}(p) = B_{2n}$$

sont toujours des nombres rationnels qui satisfont à l'équation indéterminée

$$A_{2n}^2 - mB_{2n}^2 = 1.$$

Supposons que l'équation indéterminée (7) admette plusieurs solutions, il est évident que l'identité algébrique, qui correspond à une de ces solutions, conduira aux solutions en nombres entiers de l'équation indéterminée

$$x^2 - my^2 = \pm 1.$$

Soit par exemple $m = 5$, on aura

$$f(x) = 4x^2 + 1, \quad f(1) = 5,$$

et la méthode susdite donnera

$$\varphi_1(x) = 2x, \quad \psi_1(x) = 1,$$

de sorte que l'on trouvera, pour $x = 1$, toutes les solutions entières de l'équation indéterminée

$$x^2 - 5y^2 = \pm 1. \tag{9}$$

On aura de même

$$f(x) = x^2 + 4, \quad f(1) = 5,$$

ce qui donnera

$$\varphi_3(x) = \frac{x^3 + 3x}{2}, \quad \psi_3(x) = \frac{x^2 + 1}{2};$$

c'est-à-dire que les nombres entiers

$$\varphi_{3^n}(1), \quad \psi_{3^n}(1)$$

représentent toutes les solutions entières de l'équation indéterminée (9).

Soit, en dernier lieu

$$f(x) = 4x^2 - 2x + 3, \quad f(1) = 5,$$

on ne trouvera jamais des solutions entières de l'équation indéterminée susdite.

Forelagt paa Modet den 21. Januar 1921.
Færdig fra Trykkeriet den 11. April 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 17.

BERTRANDS PROBLEM

AF

VALDEMAR LARSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

FORORD

Efterfølgende Meddelelse er et Uddrag af en Afhandling om »Bertrand's Problem«, som afdøde Adjunkt Valdemar Larsen havde udarbejdet, og som efter Forf.'s Død blev indsendt til Videnskabernes Selskab. Manuskriptet til Afhandlingen vil blive deponeret i det kgl. Bibliotek.

Afhandlingen omhandler de Kraftlove, der lader en fri Partikel beskrive et Keglesnit, uafhængig af Begyndelsesbetingelserne. I det foreliggende Afsnit undersoges de Kraftlove, der baade afhænger af Partiklens Sted og Hastighed. Dette Emne er i den nyeste Tid behandlet af P. J. Suchar, der finder 8 forskellige Kraftlove. Forf. af nærværende Arbejde føjer hertil 2 nye, hidtil ikke omtalte Kraftlove, der ogsaa tilfredsstiller Betingelserne. Til Vejledning for Læseren fremsættes nedenstaaende indledende Bemærkninger, uddragne af Afhandlingens forudgaaende Afsnit.

J. Hjelmslev.

Kraften maa under de givne Betingelser være en Centralkraft. Kraftcentret lægges i Begyndelsespunktet af et retvinklet Koordinatsystem, og Kraftens Størrelse, regnet paa sædvanlig Maade, betegnes med R. Man har da i alle Tilfælde følgende Bevægelsesligninger:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -R\frac{x}{r}, \quad \frac{d^2y}{dt^2} = -R\frac{y}{r}.$$

Da Banen er et Keglesnit, har man

$$\frac{d^3}{dx^3}\left(\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) = 0, \quad \frac{d^3}{dy^3}\left(\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)^{-\frac{2}{3}}\right) = 0,$$

hvoraf følger

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)^{-\frac{2}{3}} = P, \quad \left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)^{-\frac{2}{3}} = Q,$$

idet P og Q betegner Polynomier af 2. Grad i henholdsvis x og y. Man har nu

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^3\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{dx}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} - \frac{dy}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} = c\cdot\frac{R}{r},$$

altsaa

$$\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)^{-\frac{1}{3}} = \frac{dx}{dt}\left(\frac{cR}{r}\right)^{-\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{P},$$

og paa lignende Maade

$$\left(\frac{d^2x}{dy^2}\right)^{-\frac{1}{3}} = \frac{dy}{dt}\left(\frac{cR}{r}\right)^{-\frac{1}{3}} = \sqrt[3]{Q},$$

hvoraf, da

$$x\frac{dy}{dt} - y\frac{dx}{dt} = c,$$

$$R = \frac{c^2 r}{(x\sqrt{Q} - y\sqrt{P})^3}.$$

Er nu Banekurvens Ligning

$$Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2Dx + 2Ey + F = 0$$

har man

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{Ax + By + D}{Bx + Cy + E} = \frac{\sqrt{Q}}{\sqrt{P}},$$

som kan tilfredsstilles af

$$\sqrt{Q} = -K(Ax + By + D),$$
$$\sqrt{P} = K(Bx + Cy + E),$$

hvor K er en Konstant.

Derved faas, idet k er en ny Konstant:

$$R = \frac{kc^2 r}{(Dx + Ey + F)^3}, \tag{1}$$

der atter ved Keglesnittets Ligning lader sig omskrive til

$$R = \frac{kc^2 r}{[(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2]^{\frac{3}{2}}} \tag{2}$$

Disse Udtryk for Kraften vil finde Anvendelse i det følgende.

XII.

Vi har i det foregaaende bevist, at der findes to og kun to Kraftlove, under Paavirkning af hvilke en Partikel altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er, naar Kraften skal være en Funktion af Angrebspunktets Coordinater. Vi vil nu løse det almindelige Problem og antage, at Kraften ikke alene er en Funktion af Angrebspunk-

tets Coordinater x og y, men ogsaa af Hastighedskomposanterne x' og y' i Punktet. Kraften er ifolge det foregaaende rettet mod et fast Punkt eller parallel med en fast Retning;[1] det sidste specielle Tilfælde vil vi i det følgende lade ude af Betragtning, idet Undersøgelsen heraf kan gennemføres paa lignende Maade i alle Tilfælde, som vi har gjort, da Kraften var en Funktion af x og y alene.

Vi vil først undersøge Sagen, naar Kraften[2] er en Funktion af to af de Variable x, y, x' og y'. Disse 4 Variable skal tilfredsstille følgende Relationer:

(I) $$Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2Dx + 2Ey + F = 0,$$

(II) $$(Ax + By + D)\,x' + (Bx + Cy + E)\,y' = 0,$$

(III) $$yx' - xy' = c,$$

heraf

$$\frac{x'}{Bx + Cy + E} = \frac{-y'}{Ax + By + D} =$$

$$\frac{yx' - xy'}{Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + Dx + Ey} = \frac{c}{Dx + Ey + F}.$$

De to første Forhold faas af II; det tredie Forhold faas af de to første ved at multiplicere i Tæller og Nævner med henholdsvis x og y og derefter addere; ved Brug af Keglesnittets Ligning faas det fjerde Forhold af det tredie, idet Tælleren omskrives ved III.

Af de to første og det sidste Forhold faas to Ligninger mellem x, y og x', y'; heraf og af Keglesnittets Ligning kan der dannes følgende Relationer:

1) En Relation mellem x' og y' af anden Grad.

2) 4 Relationer mellem en Hastighedskomposant og en Coordinat. Hver af disse er i Almindelighed af fjerde Grad, men kan specielt reduceres til anden Grad.

[1] Beviset herfor beror simpelthen paa, at konsekutive Kraftlinier maa skære hinanden (eller være parallele). (Udg.)

[2] Her og ofte i det følgende er Ordet »Kraft« brugt som Udtryk for $R:r$. (Udg.)

Alle disse Relationer indeholder foruden Konstanterne i I tillige Arealkonstanten c.

Vi ser heraf, som da Kraften var en Funktion af Angrebspunktets Coordinater, at eventuelle Kraftlove, som tilfredsstiller Problemet, ikke kan indeholde mere end 3 Konstanter; hvis det er muligt at finde to Kraftlove som indeholder to af de fire Variable x, y, x' og y', lad os som Exempel tænke os to Kraftlove, der alene afhænger af x' og y', som tilfredsstiller Problemet, bliver Spørgsmaalet om der findes flere end disse to Kraftlove, som alene indeholder x' og y', afgjort ved, om det er muligt af de derved fremkomne to lige store Forhold at danne et nyt Forhold der er lig med de givne, og som ikke indeholder mere end 3 Konstanter; thi var det muligt at finde andre, kunde vi opstille flere Relationer mellem x' og y', men Betingelsen, at Kurven er et Keglesnit, giver kun én saadan. Det samme gælder om x', x og y', x o. s. v. Følgende Tilfælde maa altsaa undersøges:

1. Kraften er en Funktion af x' og y'.
2. Kraften er en Funktion af x', y eller x, y'.
3. Kraften er en Funktion af x', x eller y', y.

Kraftlovene, der indeholder x, x' og y, y', er ikke forskellige; den ene er dannet af den anden ved Ombytning af Axerne. Det samme gælder om Kraftlovene, der indeholder x', y og x, y'; de er altsaa kun formelt forskellige Udtryk for Kraften.

Det bemærkes, at vi her og i det følgende bruger Betegnelserne »Udtryk for Kraften« og »Kraftlove« i det væsentlige i samme Betydning. Coordinatsystemets Begyndelsespunkt er altid i Kraftcentrum; ved en eller anden Beliggenhed af Coordinatsystemet er det muligt at danne et eller andet Antal Udtryk for Kraften, men to saadanne Udtryk regnes

for een Kraftlov, hvis det er muligt at transformere det ene til det andet ved Drejning af Coordinataxerne.

XIII.

I det foregaaende fandt vi følgende Proportioner:

$$\frac{x'}{Bx + Cy + E} = \frac{-y'}{Ax + By + D} = \frac{c}{Dx + Ey + F}. \qquad (a)$$

Vi multiplicerer det andet og tredie Forhold i For- og Efterled med henholdsvis D og A, danner af disse to et nyt Forhold ved som Forled at tage Differensen mellem Forleddene og som Efterled at tage Differensen mellem Efterleddene, derved faas, idet det nye Forhold er lig hvert af de givne:

$$\frac{c}{Dx + Ey + F} = \frac{cA + Dy'}{(EA - BD)\,y + AF - D^2}.$$

Indsættes det fundne Udtryk i Formlen (se S. 5):

$$R = \frac{kc^2 r}{(Dx + Ey + F)^3}, \qquad (1)$$

faas:

$$R = \frac{k\,(cA + Dy')^3 r}{c\left[(EA - BD)\,y + AF - D^2\right]^3}. \qquad (3)$$

Af (a) faas paa lignende Maade:

$$\frac{c}{Dx + Ey + F} = \frac{cB - Dx'}{(EB - DC)\,y + BF - ED} =$$

$$\frac{cB + Ey'}{(DB - AE)\,x + BF - ED} = \frac{cC - Ex'}{(DC - EB)\,x + CF - E^2}.$$

Heraf faas følgende Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{k\,(cB - Dx')^3 r}{\left[(EB - DC)\,y + BF - ED\right]^3 c} \qquad (4)$$

$$R = \frac{k\,(cB + Ey')^3 r}{c\left[(DB - AE)\,x + BF - ED\right]^3} \qquad (5)$$

$$R = \frac{k\,(cC - Ex')^3\,r}{\left[(DC - EB)\,x + CF - E^2\right]^3 c} \tag{6}$$

Ved at eliminere x og y af (a) faar man:

$$\frac{(cA + Dy')(EB - CD) - (cB - x'D)(EA - BD)}{(AF - D^2)(BE - CD) - (BF - ED)(EA - BD)} = \frac{c}{Dx + Ey + F},$$

og ved at Indsættelse af dette fremkommer:

$$R = \frac{k\,\left[(cA + Dy')(EB - CD) - (cB - Dx')(AE - BD)\right]^3 r}{c\left[(AF - D^2)(EB - CD) - (BF - ED)(EA - BD)\right]^3}. \tag{7}$$

Man har identisk:

$$(Dx + Ey + F)^2 = (D^2 - AF)\,x^2 + 2\,(DE - BF)\,xy + (E^2 - CF)y^2;$$

altsaa haves:

$$\frac{x'^2}{(Bx - Cy - E)^2} = \frac{y'^2}{(Ax + By + D)^2} =$$

$$\frac{c^2}{(D^2 - AF)\,x^2 + 2\,(DE - BF)\,xy + (E^2 - CF)\,y^2}.$$

Af Keglesnittets Ligning faas let:

$$(Bx + Cy + E)^2 = (B^2 - AC)x^2 - 2\,(BE - DC)\,x + E^2 - CF,$$

$$(Ax + By + C)^2 = (B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF.$$

Ved Indsættelse af dette i Kraftloven (se S. 5):

$$R = \frac{kc^2\,r}{\left[(D^2 - AF)\,x^2 + 2\,(DE - BF)\,xy + (E^2 - CF)\,y^2\right]^{\frac{3}{2}}}. \tag{2}$$

fremkommer følgende to Udtryk:

$$R = \frac{kx'^3\,r}{c\left[(B^2 - AC)\,x^2 + 2\,(BE - DC)\,x + E^2 - CF\right]^{\frac{3}{2}}} \tag{8}$$

$$R = \frac{ky'^3\,r}{c\left[(B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF\right]^{\frac{3}{2}}} \tag{9}$$

Af de to første Forhold i (a) dannes let følgende Forhold:

$$\frac{x'^2}{(Bx - Cy + E)^2} = \frac{y'^2}{(Ax + By + D)^2} = \frac{-x'y'}{(Ax + By + D)(Bx + Cy + E)}.$$

Ved at multiplicere disse tre Forhold i For- og Efterled med henholdsvis A, C og $2B$ og heraf danne et nyt Forhold, der er lig med de givne, ved som Forled at tage Summen af de to første Forled minus det tredie Forled og som Efterled Summen af de to første's Efterled minus det tredie Efterled, faar man ved Brug af Keglesnittets Ligning følgende Forhold, der ikke indeholder x og y:

$$\frac{Ax'^2 + 2Bx'y' + Cy'^2}{D^2C - E^2A - 2BDE - F(AC - B^2)}.$$

Dette indsættes i (1); derved fremkommer:

$$R = \frac{k(Ax' + 2Bx'y' + Cy'^2)^{\frac{3}{2}} r}{c\left[D^2C + E^2A - 2BDE - F(AC - B^2)\right]^{\frac{3}{2}}}. \qquad (10)$$

Alle de Kraftlove, som vi har fundet, kan skrives paa en saadan Form, at de kun indeholder tre Konstanter; der er derfor Mulighed for, at de tilfredsstiller Problemet.

Derimellem er to Kraftlove, som kun indeholder de Variable x' og y', og de derved fremkomne lige store Forhold er saadanne, at der ikke kan dannes et nyt Forhold, der er lig disse og kun indeholder 3 Konstanter, der er derfor ikke Mulighed for flere Kraftlove, der alene indeholder x' og y'. — To Kraftlove indeholder kun de Variable x og x', heraf faar vi de to lige store Forhold:

$$\frac{x'^2}{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF} =$$

$$= \frac{(Ex' - cC)^2}{\left[(EB - DC)x - E^2 - CF)\right]^2} = \frac{x'^2\,CF - 2\,CE\,cx' + c^2\,C^2}{x^2\left[(EB - DC)^2 - (B^2 - AC)(E^2 - CF)\right]},$$

herved faas den nye Kraftlov:

$$R = \frac{k\,(x'^2\,CF - 2\,CE\,cx' + c^2\,C^2)^{\frac{3}{2}}\,r}{x^3\,\left[(EB - DC)^2 - (B^2 - AC)(E^2 - CF)\right]^{\frac{3}{2}}}; \qquad (11)$$

der er nu ikke Mulighed for flere Love, der alene indeholder x og x'.

Af (3) og (9) faas Relationen:

$$\frac{cA + Dy'}{(EA - BD)\,y + AF - D^2} = \frac{-y'}{\pm\sqrt{(B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF}} -$$

$$\frac{-Ac}{(BD - AE)\,y + D^2 - AF \mp D\sqrt{B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF}},$$

som giver en ny Kraftlov, hvor Kraften er en Funktion af y-Coordinaten alene

$$R = \frac{kA^3c^2r}{\left[(AE - BD)\,y + AF - D^2 \mp D\sqrt{(B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF}\right]^2},$$

og paa samme Maade faas af (6) og (8) Kraftloven:

$$R = \frac{kC^3c^2r}{\left[(DC - EB)x + (CF - E^2) \mp E\sqrt{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF}\right]^3}.$$

Da disse Kraftlove indeholder 4 Konstanter, tilfredsstiller de ikke Problemet. Vi skal dog senere komme tilbage til dem.

Vi sætter: $DB - AE = M_1$; $BF - ED = q_1$;

$$D^2 - AF = L_1;\ B^2 - AC = N;$$

$$EB - DC = p_1;\ E^2 - CF = L_2.$$

Af de to sidste Kraftlove og (4) og (5) dannes følgende Forhold:

$$\frac{cB - Dx'}{p_1 y + q_1} = \frac{-cA}{M_1 y + L_1 - D\sqrt{Ny^2 + 2M_1 y - L_1}}$$

$$\frac{cB + Ey'}{M_1 x + q_1} = \frac{-cC}{p_1 x + L_2 - E\sqrt{Nx^2 + 2p_1 x + L_2}};$$

af de to første Forhold dannes let følgende nye Forhold, der er lig med hvert af de givne:

$$\frac{(cB - Dx')M_1 + p_1 cA}{-p_1 L_1 + q_1 M_1 + Dp_1\sqrt{Ny^2 + 2M_1 y + L_1}} =$$

$$= \frac{-ADx'}{A(p_1 y + q_1) + B(M_1 y + L_1) - DB\sqrt{Ny^2 + 2M_1 y + L_1}},$$

af disse og af de to tilsvarende, der faas paa samme Maade af de to sidste Forhold, udledes følgende 4 Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{Kx'^3 r}{[ey - b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{K(x' + k)^3 r}{[b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{Ky'^3 r}{[ex + b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}$$

$$R = \frac{K(y' + k)^3 r}{[b + a\sqrt{Ny^2 + 2My + L}]^3}.$$

Alle disse Kraftlove indeholder mere end 3 Konstanter og tilfredsstiller derfor ikke Problemet; men Grunden til, at vi har udledet dem, er, at vi ved Hjælp af disse og (4) samt (5) kan faa dannet lige store Forhold, hvoraf vi paa sædvanlig Maade kan se, at der ikke er mere end én Kraftlov, der indeholder x og y', som tilfredsstiller Problemet. Hermed er alle de Love fundne for hvilke der er Mulighed, naar Kraften er en Funktion af de Variable x, y og x', y' og kun indeholder to af disse. —

XIV.

De 6 nye Kraftlove, som vi lige har fundet, omskrives let til:

$$\frac{k(a+y')^3 r}{(y+b)^3}$$

$$\frac{k x'^3 r}{\pm (x^2+bx+a)^{\frac{3}{2}}}$$

$$k(x'+ay'+b)^3 r$$

$$\left[Ax'^2+2Bx'y'+Cy'^2\right]^{\frac{3}{2}} \cdot r$$

$$\frac{k(a+x')^3 r}{(b+y)^3}$$

$$\frac{k(ax'^2+bx'+c)^{\frac{3}{2}} r}{x^3}.$$

Vi skal nu vise, at disse Love virkelig tilfredsstiller Problemet, d. v. s. bevise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af en Kraft, som er underkastet en af disse Love, altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

Vi vil først vise det for Kraftloven

$$\frac{k(a+y')^3 r}{(y+b)^3}.$$

Kraftens Komposanter langs Axerne er:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-k(a+y')^3 x}{(b+y)^3}; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{-k(a+y')^3 y}{(b+y)^3};$$

den sidste Ligning omskrives til:

$$\frac{\frac{dy'}{dt}}{(a+y')^3} = \frac{-ky}{(b+y)^3}.$$

ved at Multiplikation med $y'dt$ bliver den til

$$\frac{y'dy'}{(a+y')^3} = \frac{-ky\,dy}{(b+y)^3};$$

ved Integration faas:

$$-\frac{a+2y'}{(a+y')^2} = k\frac{b+2y}{(b+y)^2} + \alpha,$$

der let omskrives til

$$\frac{a}{(a+y')^2} - \frac{2}{a+y'} = k\frac{b+2y}{(b+y)^2} + \alpha,$$

hvoraf

$$\frac{1}{a+y'} = \frac{1}{a} \pm \sqrt{\frac{1}{a^2} - \frac{k}{a}\cdot\frac{b+2y}{(b+y)^2} + \frac{\alpha}{a}},$$

eller

$$\frac{1}{a+y'} = \frac{1}{a(b+y)}\left[b+y \pm \sqrt{py^2+2qy+bq}\right],$$

hvor

$$p = 1+\alpha a;\ q = b+ak+a\alpha b;$$

$$a+y' = \frac{a(b+y)}{b+y \pm \sqrt{py^2+2qy+bq}}$$

eller

$$y' = \frac{\mp a\sqrt{py^2+2qy+bq}}{b+y \pm \sqrt{py^2+2qy+bq}}.$$

Ved at eliminere dt af denne Ligning og $ydx - xdy = cdt$ faar man Banens Differentialligning:

$$\frac{a}{c}(ydx - xdy) = \frac{\left[b+y \pm \sqrt{py^2+2qy+bq}\right]dy}{\mp\sqrt{py^2+2qy+bq}} =$$

$$= \frac{(b+y)\,dy}{\mp\sqrt{py^2+2qy+bq}} - dy.$$

For at udføre Integrationen indføres en ny Variabel z, idet vi sætter:

$$x = yz.$$

Herved omskrives Banens Ligning let til

$$\frac{a}{c}dz = \frac{(b-y)\,dy}{\mp y^2\sqrt{py^2+2qy+bq}} - \frac{dy}{y^2},$$

hvoraf ved Integration

$$\pm \frac{1}{q} \cdot \frac{1}{y} \sqrt{py^2 + 2qy + bq} + \frac{1}{y} = \frac{a}{c} z + e$$

eller

$$\pm \sqrt{py^2 + 2qy + bq} = \frac{aq}{c} x + eq\, y - q.$$

Dette er Banens Ligning; ved at opløfte til anden Potens og ordne den faar man

$$y^2 (q^2 e^2 - p) + \frac{a^2 q^2}{c^2} x^2 + 2 \frac{a}{c} eq^2 xy - 2 \frac{a}{c} q^2 x - 2\, y (eq^2 - q) +$$

$$+ q^2 - bq = 0.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\frac{a^2}{c^2} q^2 p \gtreqless 0,$$

eller da $\frac{a^2}{c^2} q^2$ altid er positiv

$$p - 1 + \alpha a \gtreqless 0.$$

Ved at finde α af det foregaaende (S. 14 øverst) faar man

$$1 - \frac{a^2 + 2a y'}{(a + y')^2} - \frac{ak (b + 2y)}{(b + y)^2} \gtreqless 0.$$

eller

$$\frac{y'^2}{(a + y')^2} \lesseqgtr \frac{ak (b + 2y)}{(b + y)^2}.$$

Heraf faas, idet ak forudsættes positiv:

1) Naar $b + 2y$ er negativ, d. v. s. Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den negative Side af Linien $b + 2y = 0$, som er parallel med $b + y = 0$ og halverer Afstanden fra Kraftcentrum til denne Linie, saa er Banen altid en Hyperbel (el. ret Linie), hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

2) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt er et Punkt af

Linien $b + 2y = 0$, er Banen en Parabel, saafremt Begyndelseshastigheden er parallel med x-Axen, ellers en Hyperbel (ret Linie).

3) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den positive Side af Linien $b + 2y = 0$, maa vi først finde de Værdier af y, der tilfredsstiller:

$$(b + 2y)\, ak \geqq (b + y)^2 \qquad \text{d. v. s.}$$

$$-b + ak + \sqrt{ak\,(ak - b)} \geqq y \geqq ak - \sqrt{ak\,(ak - b)} - b;$$

hvis ak og b har samme Fortegn, maa $ak > b$ for at dette kan finde Sted. Ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt saaledes, at dets y-Coordinats Værdi falder mellem de ovenfor angivne Grænser, er Banen altid en Ellipse, hvis a og y' har samme Fortegn.

Ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt udenfor det angivne Interval, saa er Banen for tilstrækkelige smaa Værdier af Begyndelseshastighedens y-Komposant en Ellipse, ved større bliver den en Parabel og tilsidst en Hyperbel.

Har a og y' modsat Fortegn, bliver Banen, naar Begyndelsespunktet y-Coordinat ligger udenfor de angivne Grænser, altid en Hyperbel; ligger Begyndelsespunktets y-Coordinat imellem disse Grænser, afhænger Keglesnittets Art af Begyndelseshastighedens y-Composant.

Hvis ak er negativ faas:

1) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den positive Side af Linien $b + 2y = 0$, saa er Banen altid en Hyperbel.

2) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt er et Punkt af Linien $b + 2y = 0$, er Banen en Parabel, naar Begyndelseshastigheden er parallel med x-Axen, ellers en Hyperbel (ret Linie).

3) Naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger paa den

negative Side af Linien $b + 2y = 0$, og a og y' har samme Fortegn, er Banen altid en Ellipse, saafremt y-Coordinaten til Bevægelsens Begyndelsespunkt tilfredsstiller Uligheden

$$ak - b + \sqrt{ak(ak - b)} > y > ak - b - \sqrt{ak(ak - b)}.$$

Har y-Coordinaten Værdier, der ligger udenfor dette Interval, saa er Banen for tilstrækkelig smaa Værdier af y' en Ellipse, ved større bliver det en Parabel og tilsidst en Hyperbel.

Har a og y' modsat Fortegn, er Banen, naar Begyndelsespunktets y-Coordinat ligger udenfor de angivne Grænser, altid en Hyperbel; men ligger Bevægelsens Begyndelsespunkts y-Coordinat imellem disse Grænser, er Keglesnittets Art som før afhængig af Begyndelseshastighedens y-Composant.

Falder Begyndelseshastigheden sammen med radius vector, bliver Banen naturligvis altid en ret Linie.

Keglesnittets Art er uafhængig af baade Begyndelsesstillingens x-Coordinat og Hastighedens x-Composant.

XV.

Vi vil nu bevise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af Centralkraften

$$\frac{kx'^3 r}{\left[\pm x^2 + bx + a\right]^{\frac{3}{2}}}$$

altid beskriver et Keglesnit.

Vi har da følgende Ligning for Bevægelsen:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-kx'^3 x}{\left[\pm x^2 + bx + a\right]^{\frac{3}{2}}},$$

der omskrives til

$$\frac{dx'}{x'^2} = \frac{-kxdx}{\left[\pm x^2 + bx + a\right]^{\frac{3}{2}}},$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{x'} = \frac{k_1\left(x+\frac{2a}{b}\right)}{\sqrt{\pm x^2+bx+a}} + i,$$

hvor

$$k_1 = \frac{k}{\frac{b}{2}\pm\frac{2a}{b}},$$

eller

$$dt = \frac{k_1\left(x+\frac{2a}{b}\right)dx}{\sqrt{\pm x^2+bx+a}} + i dx.$$

Da Bevægelsen er en Centralbevægelse, haves

$$dt = \frac{x dy - y dx}{c}$$

hvor c er Arealkonstanten; ved at indføre dette for dt og derefter sætte

$$y = x\cdot z$$

faar man

$$\frac{x^2}{c}dz = \frac{k_1\left(x+\frac{2a}{b}\right)dx}{\sqrt{\pm x^2+bx+a}} + i\,dx,$$

hvoraf

$$\frac{dz}{c} = \frac{k_1\left(x+\frac{2a}{b}\right)dx}{x^2\sqrt{\pm x^2+bx+a}} + i\frac{dx}{x^2},$$

og ved Integration faas:

$$\frac{z}{c} + j = -\frac{2k_1}{b}\frac{\sqrt{\pm x^2+bx+a}}{x} - \frac{i}{x}.$$

Ved at indføre $z = \frac{y}{x}$ og multiplicere med x fremkommer

$$\frac{y}{c} + jx = -\frac{2k_1}{b}\sqrt{\pm x^2+bx+a} - i$$

eller

$$\frac{b^2}{4k_1^2}\left(\frac{y}{c}+jx+i\right)^2=\pm x^2+bx+a,$$

der viser, at Banen altid er et Keglesnit.

De Keglesnit, som beskrives under Virkning af denne Kraftlov, har de to Linier

$$\pm x^2+bx+a=0$$

som reelle eller imaginære Tangenter parallele med y-Axen.

Ligningen kan skrives:

$$x^2\left(\frac{b^2}{4k_1^2}j^2\mp 1\right)+y^2\frac{b^2}{4k_1^2c^2}+2\frac{j}{c}xy\cdot\frac{b^2}{4k_1^2}+$$
$$+2\frac{i}{c}\frac{b^2}{4k_1^2}y+x\left(2ji\frac{b^2}{4k_1^2}-b\right)+i^2\frac{b^2}{4k_1^2}-a=0.$$

Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\left(\frac{j}{c}\cdot\frac{b^2}{4k_1^2}\right)^2-\frac{b^2}{4c^2k_1^2}\left(\frac{b^2j^2}{4k_1^2}\mp 1\right)\begin{matrix}<\\=\\>\end{matrix}0$$

eller

$$\pm\frac{b^2}{4c^2k_1^2}\begin{matrix}<\\>\end{matrix}0.$$

Vi har saaledes bevist følgende Sætning:

En Partikel, der bevæger sig under Virkning af en Centralkraft, der er ligefrem proportional med Afstanden fra Partiklen til Kraftcentrum og proportional med 3. Potens af Hastighedens x-Composant og omvendt proportional med 3. Potens af Mellemproportionalen mellem Afstandene fra to rette Linier, der her er parallele med y-Axen, beskriver altid et Keglesnit.

Hvis $\pm x^2+bx+a=0$ fremstiller to imaginære rette Linier, har Polynomiet samme Fortegn som Koefficienten til x^2; er Linierne reelle, da har Polynomiet modsat Fortegn af Koefficienten til x^2, naar $\alpha>x>\beta$, hvor α og β er Rødderne i Ligningen $\pm x^2+bx+a=0$. Men saa snart $\pm x^2+bx+a<0$, maa k være rent imaginær, for at Kraften

skal blive reel. Da Uligheden, der bestemmer Keglesnittets Art, skal have samme Fortegn som x^2, ser vi heraf, at enten x^2 har Fortegnet + eller —, er Banen altid en Hyperbel, naar Polynomiet har samme Fortegn som Koefficienten til x^2. Hvis Polynomiet derimod har modsat Fortegn af x^2, da er Banen en Ellipse, alt under den Forudsætning at $b \neq 0$. Er $b = 0$ bliver Banen altid en Parabel.[1]

Er $a = \frac{b^2}{4}$ d. v. s. de to rette Linier sammenfaldende, bliver Banen altid en ret Linie.

Er de to rette Linier L_1 og L_2, der er parallele med y-Axen, reelle, bliver Banen, naar $b \neq 0$, altid en Ellipse, naar Bevægelsens Begyndelsespunkt ligger indenfor den Del af Planen, der begrænses af L_1 og L_2; ligger Bevægelsens Begyndelsespunkt udenfor dette Interval, er Banen altid en Hyperbel. Er $b = 0$, d. v. s. y-Axen halverer Afstanden mellem L_1 og L_2, da er Banen altid en Parabel.[1]

XVI.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centralkraften

$$k(x' + ay' + b)^3 r,$$

beskriver altid et Keglesnit.

Differentialligningerne for Bevægelsen er:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = k(x' + ay' + b)^3 x; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = k(x' + ay' + b)^3 y.$$

Ved at multiplicere den første af disse med $(x' + ay')$, den sidste med $(ay' + x')\,a$ og addere de derved fremkomne Ligninger faas:

$$(x' + ay')\left(\frac{dx'}{dt} + a\frac{dy'}{dt}\right) = k(x + ay)(x' + ay' + b)^3 \left(\frac{dx}{dt} + a\frac{dy}{dt}\right),$$

[1] En rent formel Betragtning af den fundne Ligning er her utilstrækkelig. Banen kan ikke være en egentlig Parabel. (Udg.)

som ogsaa kan skrives paa følgende Maade:

$$\frac{dx' + a\,dy'}{(x' + ay' + b)^2} - b\,\frac{dx' + a\,dy'}{(x' + ay' + b)^3} = k\,(x + ay)\,(dx + ady);$$

heraf faas ved at integrere

$$\frac{-1}{x' + ay' + b} + \frac{b}{2}\,\frac{1}{(x' + ay' + b)^2} = k_1\,(x + ay)^2 + i_1,$$

hvor i_1 er Integrationskonstanten, og $k_1 = \frac{k}{2}$; heraf:

$$\frac{1}{x' + ay' + b} = \frac{1}{b} \pm \sqrt{\frac{1}{b^2} + \frac{2k_1}{b}\,(x + ay)^2 + \frac{2i_1}{b}}$$

eller

$$x' + ay' + b = \frac{b}{1 \pm \sqrt{1 + bk\,(x + ay)^2 + i}}$$

og ved at bringe denne Ligning paa hel Form

$$x' + ay' \pm \sqrt{1 + bk\,(x + ay)^2 + i}\,(x' + ay' + b) = 0,$$

hvoraf:

$$x' + ay' + b = \frac{x' + ay'}{\pm \sqrt{1 + bk\,(x + ay)^2 + i}}.$$

Denne Ligning multipliceres med dt og divideres med $(x + ay)^2$; derved faas

$$\frac{dx + ady}{(x + ay)^2} + b\,\frac{dt}{(x + ay)^2} = \frac{dx + ady}{\pm (x + ay)^2 \sqrt{1 + bk\,(x + ay)^2 + i}};$$

men ifølge Arealloven haves

$$dt = \frac{xdy - ydx}{c}$$

hvor c er Arealkonstanten; heraf

$$\frac{dx + ady}{(x + ay)^2} + \frac{b}{c}\,\frac{xdy - ydx}{(x + ay)^2} = \frac{dx + ady}{\pm (x + ay)^2 \sqrt{1 + bk\,(x + ay)^2 + i}}$$

og ved Integration

$$j - \frac{1}{x+ay} + \frac{b}{c}\cdot\frac{y}{x+ay} = \mp\frac{\sqrt{bk\,(x+ay)^2 + bk\,i + 1}}{x+ay}\cdot\frac{1}{1+bk\,i};$$

ved at multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $(x+ay)$ og derefter opløfte til anden Potens faas:

$$\left[j(x+ay) - 1 + \frac{b}{c}y\right]^2 = \frac{bk_1\,(x+ay)^2 + bk\,i + 1}{(1+bki)^2};$$

heraf ses, at Banen altid er et Keglesnit.

Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom:

$$\frac{b^2}{c^2}\cdot\frac{bk}{(1+bk\,i)^2} \lessgtr 0,$$

eller naar

$$bk \lessgtr 0.$$

Banen er altid en Ellipse, hvis b og k har modsat Fortegn; har de samme Fortegn, er Banen altid en Hyperbel; er $b = 0$, vil Partiklen altid beskrive en Parabel.[1] Keglesnittets Art er uafhængig af Begyndelsesbetingelserne og af Koefficienterne til x' og y' i Kraftloven.

XVII.

Vi gaar nu over til at vise, at en Partikel, der bevæger sig under Virkning af Centralkraften

$$k\,[Ax'^2 + 2\,Bx'y' + Cy'^2]^{\frac{3}{2}}\,r,$$

altid beskriver et Keglesnit.

Bevægelsesligningerne er

$$\frac{dx'}{dt} = k\,P^3x; \quad \frac{dy'}{dt} = kP^3y$$

$$P = \sqrt{Ax'^2 + 2\,Bx'\,y' + Cy'^2};$$

heraf faas ved at multiplicere den første Ligning med y', den anden med x'

[1] Sml. Fodnoten S. 20.

$$\frac{y'dx'}{P^3} = kxdy; \quad \frac{x'dy'}{P^3} = kydx.$$

Ved at subtrahere den anden Ligning fra den første og benytte Arealloven fremkommer:

$$\frac{y'dx' - x'dy'}{P^3} = kcdt;$$

heraf ved Multiplication med henholdsvis x' og y'

$$\frac{x'(y'dx' - x'dy')}{P^3} = ckdx$$

$$\frac{y'(y'dx' - x'dy')}{P^3} = ckdy,$$

og ved Integration

$$-\left[\frac{Cy' + Bx'}{P} - \alpha\right]\frac{1}{CA - B^2} = ckx$$

$$\left[\frac{Ax' + By'}{P} - \beta\right]\frac{1}{CA - B^2} = cky,$$

hvoraf

$$-(Cy' + Bx') = [k_1 + x]\, P(CA - B^2)\, ck \qquad (1)$$

$$Ax' + By' = [k_2 + y]\, P(CA - B^2)\, ck \qquad (2)$$

$$k_1 = \frac{\alpha}{ck(AC - B^2)}, \quad k_2 = \frac{\beta}{ck(AC - B^2)}.$$

Vi dividerer nu (1) med (2)

$$-\frac{Cy' + Bx'}{Ax' + By'} = \frac{k_1 + x}{k_2 + y}; \qquad (3)$$

af (3) faas let

$$Axx' + Cyy' + B(yx' + xy') + k_2(Cy' + Bx') + k_1(Ax' + By') = 0,$$

vi multiplicerer denne med $2dt$ og integrerer:

$$Ax^2 + 2Bxy + Cy^2 + 2k_2(Cy + Bx) + 2k_1(Ax + By) = i,$$

hvor i er en Konstant, hvis Værdi det er muligt at be-

stemme, ved at opløfte Storrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens og indsætte Værdien for P i baade (1) og (2); derved faar vi to Ligninger, der er homogene af anden Grad i x' og y'. Af hver af disse kan $\frac{dy}{dx}$ findes, og ved at sætte de herved fundne to Udtryk ligestore faas Banens Ligning, og det viser sig, at

$$i = -B^2 + AC + k_1^2 A + k_2^2 C - 2Bk_1 k_2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Vi faar den mærkelige Egenskab ved denne, at dens Art er uafhængig af Begyndelsesbetingelserne og alene afhængig af Kraftlovens Konstanter.

Banen er nemlig Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom

$$B^2 - AC \gtreqless 0.$$

Ved i Kraftloven at sætte

$$B = 0,\ A = C$$

omskrives den let til

$$kv^3 \cdot r.$$

En Partikel, der er paavirket af en Kraft rettet mod et fast Punkt; der er proportional med tredie Potens af Partiklens Hastighed og med Afstanden fra Partiklen til Kraftcentrum, beskriver altid et Keglesnit, som enten er en Cirkel eller en ret Linie. Er Hastigheden vinkelret paa radius vector, bliver

$$vr = 2c$$

og da

$$-\frac{y'}{x'} = \frac{x}{y}$$

ser vi af (3), at

$$k_1 = k_2 = 0.$$

Kraftloven bliver da

$$K \cdot v^2$$

hvor K er en Konstant. Banen bliver en Cirkel med Centrum i Kraftcentrum.

XVIII.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centralkraften

$$k\frac{(a+x')^3 r}{(b+y)^3},$$

beskriver altid et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er.

Bevægelsesligningerne er:

$$\frac{dx'}{dt} = k\frac{(a-x')^3 x}{(b+y)^3}; \quad \frac{dy'}{dt} = k\frac{(a-x')^3 y}{(b+y)^3}.$$

Den første af disse omskrives til

$$\frac{dx'}{(a+x')^3} = k\frac{x dt}{(b+y)^3}$$

ved at multiplicere denne Ligning med $bx'+c$ og sætte:

$$dt = \frac{y dx - x dy}{c}$$

faas

$$\frac{bx'\,dx' + c dx'}{(a+x')^3} = k\frac{bx dx + xy dx - x^2 dy}{(b+y)^3}$$

der let omskrives til

$$\frac{bx' dx'}{(a+x')^3} + \frac{c dx'}{(a+x')^3} = k\frac{(y+b)\,x dx - x^2 dy}{(y+b)^3};$$

ved Integration heraf faas

$$-b\frac{2x'+a}{(x'+a)^2} - \frac{c}{(x'+a)^2} = \frac{kx^2}{(y+b)^2} + i$$

altsaa

$$\frac{1}{(x'+a)^2} - \frac{2b}{ab-c}\cdot\frac{1}{x'+a} - \frac{1}{ab-c}\left(k\frac{x^2}{(y+b)^2} + i\right) = 0,$$

der giver

$$\frac{1}{x'+a} = \frac{b(y+b) \pm \sqrt{b^2+(ab-c)i}\,(y+b)^2+kx^2(ab-c)}{(ab-c)(y+b)}.$$

Vi sætter

$$b^2+i(ab-c) = p,$$

$$k(ab-c) = q,$$

og faar da

$$x'+a = \frac{(ab-c)(y+b)}{b(y+b) \pm \sqrt{p(y+b)^2+qx^2}}$$

hvoraf

$$x' = \frac{-c(y+b) \mp a\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}}{b(y+b) \pm \sqrt{p(y+b)^2+qx^2}},$$

der let omformes til

$$\frac{bdx}{cdt} = \frac{-(y+b) \mp \frac{a}{c}\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}}{(y+b) \pm \frac{1}{b}\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}};$$

ved at anvende en bekendt Sætning fra Proportionslæren fremkommer

$$\frac{bdx+cdt}{cdt} = \frac{\mp\left(\frac{a}{c}-\frac{1}{b}\right)\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}}{b+y \pm \frac{1}{b}\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}};$$

ved at indføre

$$dt = \frac{ydx-xdy}{c}$$

faas let

$$\frac{(y+b)(bdx+ydx-xdy)}{\mp\sqrt{p(y+b)^2+qx^2}} - \frac{1}{b}(bdx+ydx-xdy) =$$

$$= \left(\frac{a}{c}-\frac{1}{b}\right)(ydx-xdy),$$

der omskrives til

$$\frac{(b+y)(bdx+ydx-xdy)}{\mp x^3\sqrt{p\frac{(y+b)^2}{x^2}+q}} = \frac{dx}{x^2} + \frac{a}{c}\frac{ydx-xdy}{x^2}$$

eller

$$\frac{(y+b)^2\,dx-(y+b)\,xdy}{\mp x^3\sqrt{p\frac{(y+b)^2}{x^2}+q}}=\frac{dx}{x^2}+\frac{a}{c}\,\frac{ydx-xdy}{x^2};$$

ved Integration faas nu

$$\pm\frac{1}{p}\sqrt{p\cdot\frac{(y+b)^2}{x^2}+q}=-\frac{1}{x}-\frac{a}{c}\,\frac{y}{x}-j,$$

og ved at multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med px og derefter opløfte til anden Potens, faas Banens Ligning:

$$x^2(j^2p^2-q)+y^2\left(\frac{a^2}{c^2}p^2-p\right)+2j\frac{a}{c}p^2xy+2jp^2x+$$

$$+2\frac{a}{c}p^2y-2pby+p^2-b^2p=0$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit.

XIX.

En Partikel, der er underkastet Centralkraften:

$$\frac{k(\pm x'^2+2bx'+a)^{\frac{3}{2}}r}{x^3}$$

beskriver altid et Keglesnit.

Vi har

$$\frac{dx'}{dt}=\frac{k(\pm x'^2+2bx'+a)^{\frac{3}{2}}x}{x^3} \qquad (1)$$

ved at multiplicere denne Ligning med $(\pm x'+b)\,dt$ faas let:

$$\frac{\pm x'dx'+bdx'}{(\pm x'^2+2bx'+a)^{\frac{3}{2}}}=\pm\frac{kdx}{x^2}+\frac{bk}{c}\,\frac{ydx-xdy}{x^2};$$

ved Integration fremkommer:

$$+\frac{1}{\sqrt{\pm x'^2+2bx'+a}}=\pm\frac{k}{x}+\frac{bk}{c}\cdot\frac{y}{x}+j. \qquad (2)$$

Ved at multiplicere (1) med x' bliver denne til:

$$\frac{x'dx'}{\left[\pm x'^2 + 2bx' + a\right]^{\frac{3}{2}}} = \frac{k\,dx}{x^2},$$

ved at integrere denne Ligning faas:

$$\frac{k_1\left(x' + \frac{a}{b}\right)}{\sqrt{\pm x'^2 + 2bx' + a}} = -\frac{k}{x} + i \qquad (3)$$

hvor

$$k_1 = \frac{1}{b \mp \frac{a}{b}}.$$

Af (2) og (3) dannes let følgende Ligning:

$$k_1\left(x' + \frac{a}{b}\right) = \left(-\frac{k}{x} + i\right) : \left(\pm\frac{k}{x} + \frac{bk}{c}\cdot\frac{y}{x} + j\right). \qquad (3)$$

Af (2) udledes:

$$\pm x'^2 + 2bx' + a - \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)^2} = 0$$

deraf

$$x' = \mp b \pm \sqrt{b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)^2}}; \qquad (4)$$

af (3) og (4) elimineres x'

$$\mp b \pm \sqrt{b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)^2}} = -\frac{a}{b} + \frac{ix - k}{k_1\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)};$$

ved at isolere Kvadratroden og oplofte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens faar man

$$b^2 \mp a \pm \frac{x^2}{\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)^2} = \left[\pm b - \frac{a}{b} + \frac{ix - k}{k_1\left(\pm k + \frac{bk}{c}y + jx\right)}\right]^2,$$

og heraf atter

$$p\left(\pm k+\frac{bk}{c}y+jx\right)^2 \pm k_1^2x^2 = \pm 2\,(ix-k)\left(\pm k+\frac{bk}{c}y+jx\right)+$$
$$+(ix-k)^2.$$

hvor

$$p = \pm\frac{a}{b}k_1.$$

Da denne Ligning er af anden Grad i x og y, er Banen altid et Keglesnit.

Ved at ordne denne Ligning faas paa sædvanlig Maade Kriteriet over Keglesnittets Art.

Vi har nu undersøgt alle de Kraftlove, for hvilke der er Mulighed, naar Kraften skal være en Funktion af 2 af de 4 Variable x, y og x', y', og fundet, at alle 8 Kraftlove tilfredsstiller Problemet.

XX.

Tilbage er nu at finde de Kraftlove, hvor Kraften er en Funktion af 3 eller 4 af de Variable x, y, x' og y'.

Vi har

$$\frac{x'}{Bx-Cy-E} = \frac{-y'}{Ax-By-D} = \frac{c}{Dx+Ey-F}; \qquad (\alpha)$$

heraf faas ved at indsætte i

$$R = \frac{kc^2r}{(Dx+Ey+F)^3}$$

de to nye Udtryk for Kraften

$$R = \frac{kx'^3r}{c\,(Bx+Cy+E)^3}$$

$$R = \frac{ky'^3r}{c\,(Bx+Cy+E)^3};$$

det ene af disse Udtryk er dannet af det andet ved Ombytning af Axerne; da det er muligt at reducere Antallet af

Konstanter, som indgaar i Kraftloven, til 3, kan den tilfredsstille Problemet.

Af (α) dannes let følgende lige store Forhold

$$\frac{c}{Dx+Ey+F} = \frac{Dx'+Ey'}{(BD-AE)x+(CD-BE)y} =$$

$$\frac{Fx'-Ec}{(BF-DE)x+(CF-E^2)y} = \frac{cD+Fy'}{(D^2-AF)x+(DE-BF)y} =$$

$$\frac{(Dx'+Ey')(CF-E^2)-(Fx'-Ec)(CD-BE)}{x\left[(BD-AE)(CF-E^2)-(BF-DE)(CD-BE)\right]} =$$

$$\frac{(Dx'+Ey')(BF-DE)-(Fx'-Ec)(BD-AE)}{y\left[(CD-BE)(BF-ED)-(CF-E^2)(BD-AE)\right]},$$

hvorved vi faar følgende nye Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{k(Dx'+Ey')^3 r}{c\left[(BD-AE)x+(CD-BE)y\right]^3}$$

$$R = \frac{k(Fx'-Ec)^3 r}{c\left[BF-DE)x+(CF-E^2)y\right]^3}$$

$$R = \frac{k(Fy'+Dc)^3 r}{c\left[(D^2-AF)x+(DE-BF)y\right]^3}$$

$$R = \frac{k\left[(Dx'+Ey')(CF-E^2)-(Fx'-Ec)(DC-BE)\right]^3 r}{cx^3\left[(BD-AE)(CF-E^2)-(BF-DE)(CD-BE)\right]^3}$$

$$R = \frac{k\left[(Dx'+Ey')(BF-DE)-(Fx'-Ec)(BD-AE)\right]^3 r}{cy^3\left[(CD-BE)(BF-ED)-(CF-E^2)(BD-AE)\right]^3}.$$

Alle disse Udtryk for Kraften kan ved Drejning af Coordinataxerne reduceres til den Kraftlov, vi lige har fundet, eller til den nye Kraftlov:

$$R = \frac{k(ax'+by'+e)^3 r}{\alpha^3}.$$

Af (α) er det desuden muligt at danne følgende Udtryk for Kraften:

$$R = \frac{(ax' + by')^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{(ax' + by' + g)^3 r}{(fy + ex)^3};$$

det er dog ikke nye Kraftlove, thi ved Drejning af Coordinataxerne om Begyndelsespunktet reduceres de til de to Kraftlove, som vi lige har henført alle de øvrige til.

Endelig er det muligt af (α) at danne de tre nye Udtryk for Kraften

$$R = \frac{k(ay' + b)^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{k(ax' + b)^3 r}{(ex + fy + g)^3}$$

$$R = \frac{k(ax' + by' + h)^3 r}{(ex + fy + g)^3};$$

de heraf resulterende to nye Kraftlove tilfredsstiller ikke Problemet, da det ikke er muligt ved Drejning af Coordinataxerne om Begyndelsespunktet at reducere Antallet af Konstanter, som indgaar i Kraftloven, til mindre end 4.

Her kan altsaa kun blive Tale om to nye Kraftlove:

$$R = \frac{kx'r}{(ax + by - e)^3}.$$

$$R = \frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}.$$

Ved Brug af Keglesnittets Ligning og (α) har vi følgende lige store Forhold:

$$\frac{c^2}{(D^2 - AF)x^2 + 2(DE - BF)xy + (E^2 - CF)y^2} =$$

$$\frac{x'^2}{(B^2 - AC)x^2 + 2(BE - DC)x + E^2 - CF} =$$

$$= \frac{y'^2}{(B^2 - AC)\,y^2 + 2\,(BD - AE)\,y + D^2 - AF},$$

men da de Kraftlove, som kan udledes af disse Forhold og (α), mindst indeholder 4 Konstanter, saa tilfredsstiller ingen af de herved fundne Kraftlove Problemet. Hermed er alle Muligheder for nye Kraftlove udtømte.

XXI.

En Partikel, der bevæger sig under Paavirkning af Centralkraften:

$$\frac{kx'^3 r}{(ax + by + e)^3},$$

beskriver altid et Keglesnit.

Ligningerne for Bevægelsen er

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{-kx'^3 x}{(ax + by + e)^3}; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{-kx'^3 y}{(ax + by + e)^3};$$

ved at multiplicere den første af disse Ligninger med $y'dt$, den anden med $x'dt$ og subtrahere den første fra den anden faas let:

$$\frac{x'dy' - y'dx'}{x'^3} = -\frac{k\,(ydx - xdy)}{(ax + by + e)^3},$$

da

$$ydx - xdy = cdt$$

fremkommer ved at indføre dette og multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $ax' + by'$ følgende Ligning ved en let Omskrivning:

$$a\frac{x'dy' - y'dx'}{x'^2} + b\frac{y'x'dy' - y'^2dx'}{x'^3} =$$

$$= -ck\frac{(adx + bdy)}{(ax + by + e)^3},$$

hvoraf ved Integration

$$2a\cdot\frac{y'}{x'}+b\frac{y'^2}{x'^2}=\frac{ck}{(ax+by+e)^2}+i, \qquad (1)$$

hvor i er Integrationskonstanten; heraf findes:

$$\frac{y'}{x'}=-\frac{a}{b}\pm\sqrt{\frac{a^2}{b^2}+\frac{kc}{b(ax+by+e)^2}+\frac{i}{b}},$$

der omskrives til:

$$by'=-ax'\pm\frac{x'}{(ax+by+e)}\sqrt{(a^2+ib)(ax+by+e)^2+ckb}$$

eller

$$\frac{(ax+by+e)(adx+bdy)}{\pm\sqrt{(a^2+ib)(ax+by+e)^2+ckb}}=dx;$$

ved at integrere faas:

$$\pm\sqrt{(a^2+ib)(ax+by+e)^2+ckb}=(a^2+ib)x+j.$$

Banens Ligning fremkommer nu ved at opløfte Størrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens

$$(a^2+bi)(ax+by+e)^2+bck=[(a^2+ib)x+j]^2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit. Banen er Ellipse, Parabel eller Hyperbel eftersom

$$(a^2+ib)^3b^2\gtreqless 0$$

eller for $b^2>0$ eftersom

$$a^2+ib\gtreqless 0.$$

Ved Brug af (1) omskrives dette Kriterium til

$$\left(a+b\frac{y'}{x'}\right)^2-\frac{bkc}{(ax+by+e)^2}\gtreqless 0.$$

Er $bkc<0$, er Banen altid en Hyperbel, er $bkc>0$, er Keglesnittets Art afhængig af Begyndelsesbetingelserne; i et givet Punkt vil Banen for smaa Værdier af $a+b\frac{y'}{x'}$

være en Ellipse, for større en Parabel, og endelig en Hyperbel.

En Partikel, der bevæger sig under Virkning af Kraften:

$$\frac{k\,(ax' + by' + e)^3 r}{x^3},$$

beskriver altid et Keglesnit.

Bevægelsesligningerne er:

$$\frac{dx'}{dt} = \frac{k\,(ax' + by' + e)^3 x}{x^3},$$

$$\frac{dy'}{dt} = \frac{k\,(ax' + by' + e)^3 y}{x^3};$$

ved at multiplicere den første af disse Ligninger med adt den sidste med bdt og benytte at

$$dt = \frac{ydx - xdy}{c}$$

faas

$$\frac{adx' + bdy'}{k\,(ax' + by' + e)^3} = a\frac{ydx - xdy}{cx^2} + b\frac{y^2dx - xydy}{cx^3},$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{k\,(ax' + by' + e)^2} = 2\frac{a}{c}\cdot\frac{y}{x} + \frac{b}{c}\cdot\frac{y^2}{x^2} + \frac{\alpha}{c},$$

$\frac{\alpha}{c}$ er Integrationskonstanten; denne Ligning omskrives til

$$\frac{1}{\sqrt{k}\,(ax' + by' + e)} = \pm\frac{\sqrt{2axy + by^2 + \alpha x^2}}{\sqrt{c}\cdot x},$$

der ogsaa kan skrives

$$\frac{x\,(ydx - xdy)}{\sqrt{2axy + by^2 + \alpha x^2}} = \sqrt{ck}\,(adx + bdy + edt).$$

For at integrere denne Ligning maa vi multiplicere Størrelserne paa begge Sider af Ligningen med $(ax + by)^2$; derved fremkommer

$$\frac{x\,(ydx - xdy)}{(ax + by)^2 \,|\, 2axy + by^2 + ax^2} = k_1 \left(\frac{adx + bdy}{(ax + by)^2} c + e \frac{ydx \quad xdy}{(ax \quad by)^2} \right),$$

hvoraf ved Integration

$$\frac{1}{ba - a^2} \cdot \frac{|\, 2axy + by^2 + ax^2}{ax + by} = -k_1 \left(\frac{c}{ax + by} + \frac{e}{b} \frac{ax}{ax + by} + \beta \right);$$

denne Ligning omskrives til:

$$\sqrt{2axy + by^2 + ax^2} = k_1 (a^2 - ba)\,(c + \frac{a}{b} ex + \beta\,(ax + by)).$$

Ved at oplofte Storrelserne paa begge Sider af Ligningen til anden Potens faas:

$$2axy + by^2 + ax^2 = k_1^2\,(a^2 - ba)^2\,(c + \frac{a}{b}\, ex + \beta\,(ax + by))^2.$$

Banen er altsaa altid et Keglesnit.

Hermed er Bertrands Problem fuldstændig lost, der findes altsaa 10 og kun 10 Kraftlove under Paavirkning af hvilke en Partikel altid beskriver et Keglesnit, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er; og vi har fundet folgende Former for disse

(1) $$\frac{kr}{(ax + by + d)^3}$$

(2) $$\frac{kr}{(ax^2 + 2dxy + by^2)^{\frac{3}{2}}}$$

(3) $$\frac{ky'^3 r}{\pm y^2 + by + a^{\frac{3}{2}}}$$

(4) $$k\,(x' + ay' + b)^3 r$$

(5) $$k\,(ax'^2 + 2bx'y' + dy'^2)^{\frac{3}{2}} r$$

(6) $$\frac{k\,(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}} r}{x^3}$$

(7) $$\frac{kx'^3 r}{(ax + by + e)^3}$$

(8) $$\frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}$$

(9) $$\frac{k(a + y')^3 r}{(b + y)^3}$$

(10) $$k\frac{(a + x')^3 r}{(b + y)^3}$$

De to første Love er fundet af Darboux og Halphen, (3) til (8) er fundet af P. J. Suchar, medens de to sidste ikke synes at være opstillet før.

Den første, som har stillet Problemet i det almindelige Tilfælde, hvor vi gaar ud fra, at Kraften er en Funktion af Partiklens Stilling og Hastighedskomposanterne langs Coordinataxerne, er P. J. Suchar i Afhandlingen: Recherche de la loi que doit suivre une force centrale, sachant que la trajectoire est une conique quelles que soient les conditions initiales[1]). Han finder ialt 8 Love, der tilfredsstiller Problemet. Det Grundlag, fra hvilket han gaar ud, har han givet i en Afhandling: Sur une transformation réciproque en Mécanique. (Bull. de la Soc. des Sciences t. XXXIII), hvor han beviser følgende. Et Legeme tænkes angrebet af en Centralkraft, og $F = u \cdot r$ er Kraftloven, hvor u er en eller anden Funktion; dersom Tiden ikke indgaar explicit i u, og dersom man for en vis Funktion u, der i Almindelighed kan afhænge af x og y og deres Afledede med Hensyn til Tiden t, kan bestemme Bevægelsen, svarende til Kraftloven F, saa ved man ligeledes at bestemme Bevægelsen, dersom Kraftloven er af Formen $F = \frac{1}{u} \cdot r$, hvor $\frac{1}{u}$ er den inverse Funktion af den foregaaende, og i hvilken man ombytter x og y med x' og y', x' og y' med x og y. Suchars Undersøgelser fører ham til det Resultat, at Banen for en Parti-

[1] Nouv. ann. (4), t. VI, 1906 p. 532—546.

kel, der bevæger sig under Paavirkning af den anden Kraftlov, er den samme som den hodografe Kurve til den Bane, som en Partikel beskriver, der bevæger sig under Paavirkning af den første Kraftlov. Dersom Banen svarende til en Centralkraft er et Keglesnit, vil den hodografe Kurve ogsaa være et Keglesnit; har man fundet én Lov for Centralkraften, der lader Angrebspunktet beskrive et Keglesnit, kan man herved udlede en anden Kraftlov, der ligeledes lader sit Angrebspunkt beskrive et Keglesnit.

Ved Anvendelse af denne Transformation paa de to nye Kraftlove (9) og (10) bliver begge disse Love uforandret.

At de 8 Kraftlove virkelig tilfredsstiller Problemet, beviser Suchar dels direkte ved at integrere Bevægelsesligningerne, dels ved at anvende Formlen:

$$-\frac{\gamma^2}{v^2}\left[\frac{d^2\frac{1}{v}}{d\alpha^2}+\frac{1}{v}\right]=\frac{rv}{F};$$

hvor F er Kraften, v er Hastigheden og α Vinklen mellem Hastigheden og Polaraksen. Denne Formel er analog med Binets, og Suchar har fremsat den i det lige omtalte Arbejde.

Vi har overalt bevist, at Lovene virkelig tilfredsstiller Problemet, ved direkte Integration og paa andre Maader end Suchar, og har derved opnaaet Kriterier over Keglesnittets Art.

Suchar fører tilsidst et Bevis for, at der kun findes de af ham fundne 8 Kraftlove. I dette Bevis gaar Suchar ud fra den urigtige Paastand, at det ikke er muligt at opstille mere end to Kraftlove, der indeholder x', x og y, da det ellers var muligt at opstille en Relation mellem x og y, der var forskellig fra Keglesnittets Ligning; det mærkelige er,

at Suchar selv har fundet 3 Kraftlove, der indeholder x', x og y nemlig (3), (6) og (7); denne Modsigelse har for Suchar været saa stor, at han for at føre sit Bevis igennem vilkaarlig omdanner (3) til

$$\frac{x'r}{(ax^2+2bxy+cy^2)^{\frac{3}{2}}}$$

og (6) til:

$$\frac{(ax'^2+2bx'y'+cy'^2)^{\frac{3}{2}}r}{x^3},$$

d. v. s. to Kraftlove, som slet ikke tilfredsstiller Problemet. Vi har i det foregaaende set, at der existerer 3 Kraftlove, der indeholder x' og x, saa Suchars Paastand er i alle Tilfælde urigtig, og hele hans Bevis mister dermed sin Betydning.

Denne Methode, som vi her har anvendt paa Keglesnit d. v. s. Kurver, hvis Ligning er af anden Grad, kan anvendes til at finde de Kraftlove, under Paavirkning af hvilke en Partikel beskriver en Kurve, hvis Ligning er af 3. Grad, hvordan end Begyndelsesbetingelserne er, og i det hele paa Kurver, hvis Ligning er af en eller anden Grad. Kraftlovene, der lader en Partikel beskrive en Kurve, hvis Ligning f. Eks. er af tredie Grad, maa indeholde 7 Konstanter, da den almindelige Ligning af 3. Grad indeholder 9 Konstanter.

I sine Litteraturhenvisninger giver Forf. den vigtige Oplysning, at »Bertrands Problem« i dets oprindelige Form (stillet i C. R. 84) allerede er blevet opstillet og lost i 1852 af Yvon Villarceau i Afhandlingen: Sur les étoiles doubles (Addition à la Connaissance des Temps, 1852 S. 76—85), 25 Aar for Bertrand opstillede det. Villarceaus Resultater indholder begge de to af Darboux og Halphen fundne ovennævnte Kraftlove (1) og (2).

Résumé.

L'Auteur s'occupe du problème de la loi que doit suivre une force centrale, sachant que la trajectoire est une conique, quelles que soient les conditions initiales. Ce problème a été résolu par Darboux et par Halphen dans le cas où la loi de la force ne dépend que de la position du mobile, (le problème de Bertrand; v. C. R. t. 84). L'Auteur suppose le cas plus général que la loi de la force est une fonction de la position du mobile et de la vitesse. Cette question à été traitée par M. P.-J. Suchar (C. R., t. 135; Nouv. ann. (4) t. VI), et M. Suchar a trouvé 8 lois de la force. L'Auteur du présent mémoire trouve deux lois nouvelles. En somme il indique les 10 lois suivantes de la force R:

(1) $$R = \frac{kr}{(ax + by + d)^3},$$

(2) $$R = \frac{kr}{(ax^2 + 2dxy + by^2)^{\frac{3}{2}}},$$

(3) $$R = \frac{ky'^3 r}{(\pm y^2 + by + a)^{\frac{3}{2}}},$$

(4) $$R = k(x' + ay' + b)^3 r,$$

(5) $$R = k(ax'^2 + 2bx'y' + dy'^2)^{\frac{3}{2}} r,$$

(6) $$R = \frac{k(\pm x'^2 + 2bx' + a)^{\frac{3}{2}} r}{x^3},$$

$$R = \frac{kx'^3 r}{(ax + by + e)^3}, \tag{7}$$

$$R = \frac{k(ax' + by' + e)^3 r}{x^3}, \tag{8}$$

$$R = \frac{k(a + y')^3 r}{(b + y)^3}, \tag{9}$$

$$R = \frac{k(a + x')^3 r}{(b + y)^3}. \tag{10}$$

Les lois (1) et (2) sont trouvées par Darboux et Halphen, et, selon l'Auteur, antérieurement par Yvon Villarceau (Addition à la Connaissance des Temps, 1852, p. 76—85), les lois (3) — (8) par M. Suchar, les deux dernières par l'Auteur.

Færdig fra Trykkeriet den 15. Septbr. 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 18.

EN LUFTSTRØMS INDFLYDELSE PAA ET LEGEMES FORDAMPNINGSHASTIGHED

AF

SOPHUS WEBER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

§ 1. Medens man i Almindelighed vil være tilbøjelig til at antage, at et plant Legemes Fordampningshastighed er proportional med dettes Overflade, fremgaar det, saaledes som STEFAN[1] har paavist, af en nærmere Undersøgelse, at en cirkelformet Flades Fordampningshastighed under visse Omstændigheder ikke er proportional med Arealet, men med dennes Periferi. Saaledes paaviste STEFAN, at en cirkulær Overflades Fordampningshastighed er proportial med dennes Radius, naar Fordampningen foregaar i stillestaaende Luft, og naar Vædskespejlet staar lige med Karrets Rand. Staar Vædskespejlet tilstrækkelig dybt under Karrets Rand, bliver Fordampningshastigheden naturligvis proportional med Arealet.

Den experimentelle Stadfæstelse af STEFAN's Lov foreligger endnu ikke; kun har WINKELMANN[2] foretaget nogle enkelte kvalitative Forsøg over STEFAN's Lov. Desuden har B. SRENEWSKI[3] undersøgt Fordampningen af liggende Vædskedraaber og fundet, at Fordampningen af disse med Tilnærmelse var proportional med Periferien. Da de experimentelle Omstændigheder næppe var helt veldefinerede i SRENEWSKI's Forsøg, skal jeg ikke her gaa nærmere ind paa disse. Senere har imidlertid J. VON PALLICH[4] foretaget

[1] J. STEFAN: Sitzungsberichte K. A. d. W. in Wien, II a, Bd. LXXXIII, 1881, p. 943.

[2] WINKELMANN: W. A. 35, p. 401, 1888.

[3] B. SRENEWSKI: Beiblätter d. Ph. VII, p. 888, 1883.

[4] J. VON PALLICH: Sitzungsberichte K. A. d. W. in Wien, II a, Bd. CVI, 1897, p. 384.

et stort Arbejde for at undersøge og paavise Stefan's Lov. Disse Forsøg, for hvilke de experimentelle Metoder er særdeles smukt valgte, viser dog saa store Afvigelser fra Stefan's Teori, i nogle Tilfælde fandtes de fordampede Mængder 2 á 300 Procent for store, at man tvinges til at antage, at der maa være en eller anden Faktor, som enten Teorien eller Forsøgene ikke har taget Hensyn til. Som jeg senere skal vise, kan disse Afvigelser forklares ved ganske langsomme Konvektionsstrømninger i Luften. I denne Forbindelse vil jeg ogsaa henvise til den store Betydning, som Overfladens Beskaffenhed har for Fordampningen. Dette er særlig paavist af Martin Knudsen.[1]

Nu har imidlertid for kort Tid siden Miss N. Thomas og A. Fergusson[2] behandlet den foreliggende experimentelle Litteratur over Fordampningshastigheden kritisk samt foretaget en Række Forsøg over Vands Fordampning fra cirkulære Overflader under forskellige Omstændigheder. De fandt som Resultat af deres Forsøg, at den fordampede Mængde kan sættes lig med $K \cdot r^n \cdot t$, hvor t og r betegner Tiden og Overfladens Radius, medens K og n afhænger af de ydre Omstændigheder. Stod Vædskespejlet lige med Karrets Rand, varierede n fra 1,43 til 1,65. I Tilslutning til dette Arbejde har H. C. Burger[3] gjort opmærksom paa, at dette Resultat for n kan forklares ved Luftstrømningernes Indflydelse, idet han, gaaende ud fra forskellige Forudsætger, fandt, at Fordampningshastigheden i dette Tilfælde maa være proportional med $r^{5/3}$.

Inden jeg imidlertid gaar videre med Diskussionen af disse experimentelle Undersøgelser, skal jeg først gaa over

[1] Martin Knudsen: Ann. d. Ph. 47, 1915, p. 697.
[2] Miss N. Thomas and A. Fergusson: Phil. Mag. 34, p. 308, 1917.
[3] H. C. Burger: Proc. Kon. Akad. v. W. A'dam, vol XXI, Nr. 3, p. 271.

til at betragte disse Forhold teoretisk og søge at aflede en Formel for Fordampningshastighedens Afhængighed af Luftstrømmens Hastighed og Luftartens Egenskaber samt ogsaa i enkelte Tilfælde undersøge Indflydelsen af Legemets Form.

§ 2. Lad os tænke os en Vædskeoverflade, AB (Fig. 1), og at der i Luften over denne Vædskeoverflade forefindes en Strømning, parallel med AB og med den konstante Hastighed w. Lad os desuden først antage, at der ikke findes

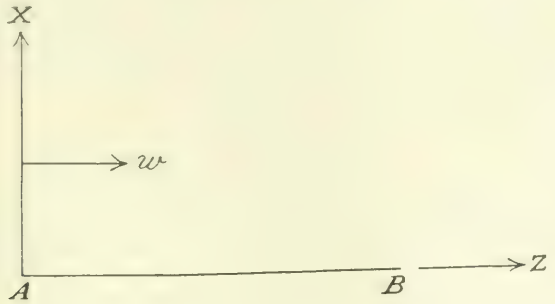


Fig. 1.

nogen Gnidning mellem Luften og Vædsken, saaledes at Luftstrømmens Hastighed ogsaa ved Overfladen AB er w. Betegner da c Vædskedampenes Concentration i Punktet (x,z) og D Vædskedampenes Diffusionskoefficient, faas for den stationære Tilstand følgende Differentialligning:

$$w \cdot \frac{dc}{dz} = D \cdot \left(\frac{d^2c}{dx^2} + \frac{d^2c}{dz^2} \right)$$

med Grænsebetingelserne:

$$x = \infty\,,\ z = \infty\,,\ c = c_\infty\,,\ \frac{dc}{dx} = \frac{dc}{dz} = 0$$

$$x = 0 \qquad c = c_0$$

og $$z = 0 \qquad c = c_\infty\,.$$

Hvis Hastigheden w ikke er altfor lille, kan vi antage, at

den i Strømningens Retning diffunderede Mængde er forsvindende i Sammenligning med den Mængde, som transporteres af Strømningen selv, og finder saa:

$$w \cdot \frac{dc}{dz} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2}. \tag{1}$$

Lad os nu for denne Ligning søge en particulær Løsning, som tilfredsstiller Grænsebetingelser.[1] Vælges som Hjælpevariable:

$$\xi = \sqrt{\frac{w}{D}} \cdot x \cdot z^{-\frac{1}{2}}$$

faas af (1)
$$\frac{d^2c}{d\xi^2} + \frac{1}{2}\,\xi \cdot \frac{dc}{d\xi} = 0$$

eller
$$\frac{dc}{d\xi} = B \cdot e^{-\frac{1}{4}\xi^2}.$$

Da Grænsebetingelserne er:

$$\xi = 0, \quad c = c_0$$
$$\xi = \infty, \; c = c_\infty, \; \frac{dc}{d\xi} = 0$$

faas:
$$c - c_\infty = B \int_\infty^\xi e^{-\frac{1}{4}\xi^2}\, d\xi$$

eller, da $c = c_0$ for $\xi = 0$, $B = -\dfrac{c_0 - c_\infty}{\sqrt{\pi}}$.

Heraf findes:

$$\frac{dc}{dx} = \frac{dc}{d\xi} \cdot \frac{d\xi}{dx} = B \cdot e^{-\frac{1}{4}\xi^2} \cdot \sqrt{\frac{w}{Dz}}$$

og altsaa
$$\left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} = -\frac{c_0 - c_\infty}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{w}{D \cdot z}}.$$

Beregner vi nu den fordampede Mængde, Q, for Tidsenheden og for Længden, L cm, samt for Bredden, b cm, faas:

$$Q = -\int_0^L D \cdot \left(\frac{dc}{dx}\right)_{x=0} \cdot dz = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D \cdot w}\, (c_0 - c_\infty) \cdot b \sqrt{L}. \tag{2}$$

[1] Sml. Sophus Weber: Kgl. D. Vid. Selsk. 1920 M.-f. Medd. III, 3 p. 10.

Heraf ses, at den fordampede Mængde, Q, er proportional med Kvadratroden af Længden, L, og med Kvadratroden af Luftstrømmens Hastighed, w.

Ved Afledningen af denne Formel forudsatte vi, at der ingen Gnidning var mellem Vædskeoverfladen og Luften. I Almindelighed maa man dog antage, at Luftstrømmens Hastighed er 0 ved Vædskens Overflade, idet dette stemmer med Undersøgelserne over Luftarternes Strømning i Rør og Kanaler. Lad os derfor ogsaa betragte dette Tilfælde og for Simpelheds Skyld undersøge Strømningen mellem et Par planparallelle Plader, hvis Afstand er $2a$. I dette Tilfælde findes som bekendt:

$$w = w_0 \cdot \frac{x}{a}\left(2 - \frac{x}{a}\right),$$

idet vi sætter $w = w_0$ for $x = a$.

Antager vi Afstanden mellem Pladerne stor, faas i første Tilnærmelse:

$$w = \alpha \cdot w_0 \cdot x,$$

hvilken Nøjagtighed sandsynligvis her er tilstrækkelig, da det dog især er Lagene tættest ved Pladen AB, som spiller en Rolle.

Ligning (1) bliver i dette Tilfælde:

$$\alpha\, w_0 \cdot x \frac{dc}{dz} = D \cdot \frac{d^2c}{dz^2}.$$

Løsningen af denne Ligning med de her foreliggende Grænsebetingelser har jeg undersøgt i en tidligere Afhandling,[1] hvor jeg fandt:

$$Q = \text{konstant} \cdot \alpha^{1/3} \cdot w_0^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot L^{2/3} (c_0 - c_\infty), \qquad (3)$$

saaledes at det her viser sig, at Fordampningshastigheden i dette Tilfælde maatte være proportional med $\sqrt[3]{w}$.

§ 3. Hvis vi nu vil sammenligne den her udviklede Teori med de foreliggende experimentelle Undersøgelser, viser det

[1] Sofhus Weber: loc. cit. p. 11.

sig, at disse kun er faatallige. De mest bekendte Undersøgelser paa dette Omraade er foretagne af Schierbeck[1] og de Heen.[2] Schierbeck undersøgte Fordampningshastighedens Afhængighed af Luftstrømmens Hastighed paa forskellig Maade og fandt, at denne var proportional med $\sqrt{w}$. Senere har Trabert[3] paavist, at Schierbeck's Resultater kan fremstilles ved Formlen:

$$Q = \text{konstant} \cdot \sqrt{w} \cdot (c_0 - c_\infty),$$

altsaa i fuldstændig Overensstemmelse med Formel (2). Dette Resultat bekræftes ogsaa ved en Undersøgelse af de Heen, som ogsaa fandt Q proportional med $\sqrt{w}$, saaledes at det vel maa antages, at Experimenterne stemmer med Formel (2) og ikke med Formel (3).

Endnu en Bekræftelse af dette Resultat kan findes, naar vi i Stedet for Fordampningen betragter Legemets Varmetab. I dette Tilfælde maa man i Differentialligningen (1) erstatte c med Temperaturen t og D med $\frac{k}{\rho \cdot c}$, hvor k, ρ og c betegner Luftartens Varmeledningksoefficient, Vægtfylde og Varmefylde. Her foreligger kun en ganske enkelt Undersøgelse, nemlig af Oberbeck.[4] I hans Forsøg undersogte han Varmetabet for en Platintraad, 13 cm. lang og 0,01 cm. i Diameter. Vindhastighederne var henholdsvis 146 $^{cm}/_{Sek}$ og 434 $^{cm}/_{Sek}$, og deres Retning var vinkelret paa Traadens Længderetning. I omstaaende Tabel ses hans Forsøgsresultater, idet Q betegner den afgivne Varmemængde, S Straalingen, som er beregnet ifolge Platinets Straalingskonstanter[5], og Δt Traadens Temperaturforskel med Omgivelserne.

[1] Schierbeck: Oversigt K. D. V. S. Forh. 1896, Nr. 1.
[2] P. de Heen: Bull. Acad. Belge (3) 21, p. 214, 1891.
[3] Trabert: Meteor. Zeitschrift Bd. XXXI, p. 261, 1896.
[4] A. Oberbeck: W. A. 56, p. 405, 1895.
[5] Sml. Sophus Weber: Doktordisputats 1916, København.

Δt	$Q_1 - S$	$Q_2 - S$	$Q_2 - S / Q_1 - S$
100° ÷ 20°	0,32	0,60	1,87
150° »	0,50	0,96	1,92
200° »	0,68	1,34	1,97
250° »	0,88	1,78	2,02
300° »	1,14	2,50	2,19
350° »	1,64	3,28	2,00
400° »	2,26	4,30	1,90

medens $\sqrt{\frac{w_1}{w_2}} = \sqrt{\frac{434}{146}} = 1{,}73.$

Overensstemmelsen er sikkert saa god, som man kan vente efter Forsøgenes Nøjagtighed, der næppe er særlig stor. Desuden maa man sandsynligvis ogsaa vente, at Overensstemmelsen er mindre god ved Varmetabet end ved Fordampningshastigheden, da de store Temperaturforskelle kan forandre Strømningsforholdene, hvis Hastigheden da ikke er særlig stor. Vi ser imidlertid heraf, at et Varmtraadsanemometers Følsomhed ikke er proportional med Vindhastigheden, saaledes som Oberbeck troede, men derimod med Kvadratroden af Vindhastigheden.

Da det saaledes synes at være fastlagt experimentelt, at Fordampningshastigheden er proportional med $\sqrt{w}$, skal jeg i det følgende henholde mig til den første Beregning og Formel (2).

I første Øjeblik er dette et overraskende Resultat, idet man paa Forhaand vilde være tilbøjelig til at vente, at Formel (3) maatte være nøjagtigere og stemme bedre med Experimenterne end Formel (2), da de Grænsebetingelser, som er anvendt ved Afledningen af Formel (3), sikkert stemmer bedst med de virkelige Forhold. Overensstemmelsen med Formel (2) kan imidlertid forstaas, hvis Hastighedsdiagrammet ved Vædskens Overflade kan fremstilles

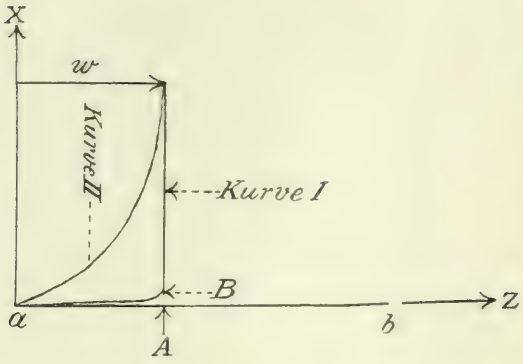


Fig. 2.

ved en Kurve som Kurve I i Fig. 2. Heraf ses nemlig, at de ved Afledningen af Formel (2) anvendte Grænsebetingelser bliver praktisk rigtige, hvis Afstanden AB er saa lille, at Concentrationsforskellen mellem Punkterne A og B er forsvindende. I dette Tilfælde er det ogsaa tydeligt, at Formel (3) ikke kan være rigtig, fordi det da ikke er tilladt at se bort fra de højere Potenser af x i Rækkeudviklingen for Hastigheden. Har Hastighedsdiagrammet ved Overfladen imidlertid den ved Kurve II angivne Form, er der ingen Tvivl om, at man med Rette maatte vente Overensstemmelse med Formel (3). At Hastighedsdiagrammet imidlertid kan fremstilles ved en Kurve af samme Form som Kurve I er meget sandsynligt, især naar Hastigheden er stor. Endnu en Bekræftelse af det her fundne Resultat kan faas ved Maalingerne over Psychrometret's Afhængighed af Ventilationen, men dette skal jeg behandle i en følgende Afhandling.

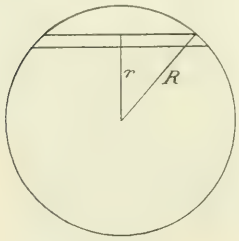


Fig. 3.

Af Formel (2) følger endvidere, at Fordampningshastigheden er proportional med Kvadratroden af Diffusionskoefficienten, saa man maa vente, at et Stofs Fordampningshastighed er betydelig større i f. Eks. en Brintstrøm end i en Iltstrøm. En experimentel

Undersøgelse af disse Forhold vilde næppe være uden Interesse.

§ 4. Jeg skal nu gaa over til i et Par enkelte Tilfælde at undersøge, hvorledes Fordampningshastigheden afhænger af Legemets Form, og først skal jeg betragte en plan cirkulær Overflade med Radius R. Ved Hjælp af Formel (2) findes let (Fig. 3):

$$Q = 2 \int_0^R \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{D \cdot w}\,(c_0 - c_\infty) \sqrt[4]{R^2 - r^2}\, dr$$

eller $$Q = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \int_0^1 \sqrt[4]{1 - x^2}\, dx \cdot \sqrt{D \cdot w}\,(c_0 - c_\infty) \cdot R^{5/2} \qquad (4)$$

$\int_0^1 \sqrt[4]{1 - x^2}\, dx$ findes let ved numerisk Integration lig med 0,874.

Denne Formel (4) stemmer med Miss N. Thomas og A. Fergusson's Resultater, idet de, som ovenfor omtalt, undersøgte Fordampningshastigheden for en Række cirkulære Kar, der stod frit i Luften, og som derfor var udsatte for alle mulige Luftstrømninger (»every day conditions«). Som ovenfor nævnt fandt de, at den fordampede Mængde, Q, kan sættes lig med $K \cdot R^n$, hvor K afhænger af de ydre Omstændigheder (Temperatur, Damptryk og Luftens Fugtighedsgrad), medens n afhænger af Vandspejlets Dybde, d, under Karrets Rand. For $d = 0$, fandtes i tre forskellige Forsøgsrækker $n = 1{,}43$, $n = 1{,}65$ og $n = 1{,}50$, altsaa i Middel $n = 1{,}53$, hvad stemmer godt med Formel (4). I den Forsøgsrække, hvor n fandtes lig 1,43, fandtes $K = 0{,}0307$ $^{gr}/_{Time}$, idet Vandets og Luftens Temperatur var 14,9° C., og Luftens relative Fugtighedsgrad 0,56. Heraf findes, idet $D = 0{,}23$, at $w = 3$ $^{cm}/_{Sek}$, hvad sikkert stemmer med den

Størrelsesorden, som man maa vente ved almindelige tilfældige Luftstrømninger (Konvektion).

I Tilslutning til Formel (4) og disse Forsøg skal jeg nu gaa over til at betragte von Pallich's Forsøg nærmere, da, saavidt jeg kan se, ogsaa svage Luftstrømninger har været Aarsag til, at han ikke fandt Stefan's Lov bekræftet.

Jeg skal særlig behandle de Forsøgsrækker, i hvilke han undersøgte Stefan's Teori ved at bestemme Fordampningen fra en plan, cirkulær Overflade, som var fremstillet ved at sætte ringformige Glasskaale coaxialt inden i hinanden. Paa denne Maade kunde han ved Vejning finde den fordampede Mængde for hver enkelt Ringflade samt for hele Overfladen (von Pallich loc. cit. p. 396) og derved undersøge, om Fordampningen var langt større ved Karrets Rand end i dets Midte, saaledes som Stefan's Teori fordrer det.

I hans første Forsøgsrækker (loc. cit. Forsøg I og I[1]) havde han, naar r_n betegner Ringenes største Radius og F_n de enkelte Ringfladers Overflade, idet der tages Hensyn til Karvæggenes Tykkelse, som var ca. $^3/_4$ mm,

$r_1 = 1{,}40 \quad r_2 = 2{,}56 \quad r_3 = 3{,}48 \quad r_4 = 5{,}12$ cm.
og $F_1 = 6{,}15 \quad F_2 = 13{,}51 \quad F_3 = 24{,}49 \quad F_4 = 34{,}95$ cm^2,

medens han i Forsøgene II og II[1] havde endnu en Ring med $r_5 = 6{,}40$ cm. og $F_5 = 43{,}72$ cm^2.

For fire Kar fandtes (loc. cit. p. 403), at Middelværdien for Fordampningen pr. cm^2 og pr. Ring forholder sig som:

$$1 : 1{,}03 : 1{,}14 : 1{,}84 \quad \text{(obs. von Pallich)},$$

medens man ifølge Stefan's Teori finder:

$$1 : 1{,}12 : 1{,}27 : 2{,}94$$

og ifølge Konvektionens Indflydelse (se senere)

$$1 : 1{,}07 : 1{,}19 : 1{,}84.$$

For fem Ringe findes paa samme Maade:

1 : 1,03 : 1,12 : 1,21 : 1,98 (obs. von Pallich)
1 : 1,17 : 1,23 : 1,53 : 3,35 (Stefan's Teori)
1 : 1,08 : 1,17 : 1,19 : 2,00 (Konvektionsteorien).

Beregningen af Strømningernes Indflydelse har jeg for Simpelheds Skyld udført med henholdsvis 4 og 5 concentriske Kvadrater med parallele Sider. Arealerne er de samme, som de 5 concentriske Cirklers Arealer. I dette Tilfælde faas, idet Strømningen er parallel med Sidernes Retning (sml. Fig. 4):

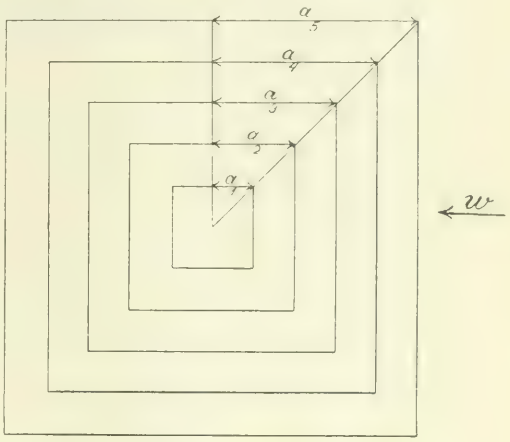


Fig. 4.

$$Q_5 = \text{const.} \cdot 2 \{ 2 \cdot a_5^{3/2} = \text{const.} \cdot 45{,}8$$

$$Q_4 = \text{»} \quad 2a_4 \{ a_5 + a_4 - \sqrt{a_5 \cdot a_4} = \text{»} \quad 23{,}21$$

$$Q_3 = \text{»} \quad 2a_3 (\sqrt{a_5 + a_3} - \sqrt{a_5 - a_3}) = \text{»} \quad 12{,}60$$

$$Q_2 = \text{»} \quad 2a_2 (\sqrt{a_5 + a_2} - \sqrt{a_5 - a_2}) = \text{»} \quad 5{,}27$$

$$Q_1 = \text{»} \quad 2a_1 (\sqrt{a_5 + a_1} - \sqrt{a_5 - a_1}) = \text{»} \quad 1{,}57$$

hvoraf findes, at Fordampningen pr. cm² og pr. Ring maa forholde sig som:

$$\frac{Q_1}{F_1} : \frac{Q_2 - Q_1}{F_2} : \frac{Q_3 - Q_2}{F_3} : \frac{Q_4 - Q_3}{F_4} : \frac{Q_5 - Q_4}{F_5} \text{ eller som}$$

$$1 : 1{,}08 : 1{,}17 : 1{,}19 : 2{,}00,$$

saaledes som ovenfor angivet.

Heraf ses, at Overensstemmelsen er meget bedre, naar man antager, at man har haft med Konvektionsstrømninger at gøre, hvad ogsaa er meget sandsynligt, da hvert enkelt Forsøg varede ca. 24 Timer.

Vi kan endnu undersøge, hvilken Værdi vi finder for Konvektionsstrømningernes Hastighed ved Vandets Overflade i von Pallich's Forsøg. Paa samme Maade som ovenfor findes af Forsøg I[1] (loc. cit. p. 398) $w = 1{,}4$ $^{cm}/_{Sek.}$ Denne Hastighed er ikke større, end at den rimeligvis kan opstaa ved ganske tilfældige Temperaturforskelle i det Rum, hvori Forsøgene foretoges.

Der kan efter det ovenstaaende vel næppe være Tvivl om, at von Pallich's Undersøgelser er komplicerede ved Strømninger i Luften, tilmed da Konvektionsstrømningerne naturligvis, hvilken Hovedretning de end har, maa have en Komposant parallel med Vædskens Overflade. Ved en fornyet Undersøgelse over Stefan's Lov vil det derfor være af den største Betydning at forebygge Strømningernes Opstaaen og deres Indflydelse.

§ 5. Den matematiske Behandling af Fordampningshastighedens Afhængighed af Legemets Form er for nogle Tilfælde egentlig allerede foretaget af Boussinesq, som undersøgte en Cylinders og en Kugles Varmetab i en strømmende Vædske, som forudsattes gnidningsfri, usammentrykkelig og diatherman. Boussinesq's[1] Arbejder er refererede i en Afhandling af Russell,[2] men da han har bibeholdt Boussinesq's vanskelige matematiske Behandling, skal jeg ganske kort behandle et enkelt Tilfælde i Analogi med det foregaaende.

Lad os betragte en uendelig lang Cylinder med Radius R i en Luftstrøm, vinkelret paa Cylinderens Akse, og lad os se bort fra Gnidningen i Luftarten. I dette Tilfælde kendes fra Hydrodynamiken Strømliniernes og de æquipotentielle Liniers Forløb. Kaldes Luftstrømmens konstante Hastighed i

[1] J. Boussinesq: Theorie analytique de la chaleur, II, 1903.
[2] A. Russell: Phil. Mag. 20, 1910, p. 591.

stor Afstand fra Cylinderen w_0, er Strømfunktionen $w_0 \cdot \psi$ og Hastighedspotentialet $w_0 \cdot \varphi$. Betragtes nu et Element $ds_1 ds_2$, hvor ds_2 er et Bueelement paa Strømlinien og ds_1 et Bueelement paa den

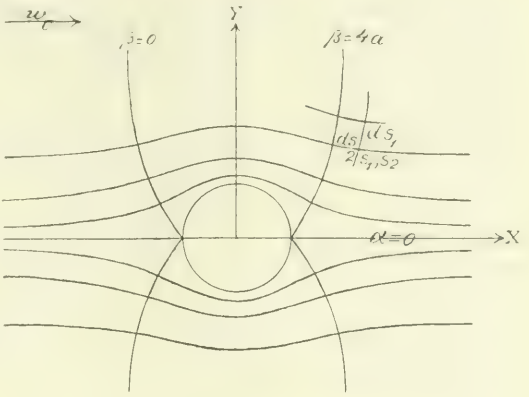


Fig. 5.

ækvipotientielle Linie (sml. Fig. 5), faas i den stationære Tilstand følgende Differentialligning til Bestemmelse af Diffusionen:

$$u \frac{dc}{ds_2} = D \left(\frac{d^2c}{ds_1^2} + \frac{d^2c}{ds_2^2} \right),$$

idet u betegner Hastigheden i Punktet (s_1, s_2). Som bekendt haves:

$$u = w_0 \cdot \frac{d\psi}{ds_1} = w_0 \cdot \frac{d\varphi}{ds_2}.$$

Vælges nu $\alpha = \psi + \mu$ og $\beta = \varphi + \nu$, hvor μ og ν er et Par Konstanter til uafhængige Variable, faas let, da

$$\frac{d\alpha}{ds_1} = \frac{d\beta}{ds_2} = \frac{u}{w_0}, \quad \frac{d\alpha}{ds_2} = -\frac{d\beta}{ds_1} = 0, \quad \Delta^2\alpha = \Delta^2\beta = 0$$

at

$$\frac{d^2c}{ds_1^2} + \frac{d^2c}{ds_2^2} = \frac{u^2}{w_0^2} \left(\frac{d^2c}{d\alpha^2} + \frac{d^2c}{d\beta^2} \right)$$

og

$$\frac{dc}{ds_2} = \frac{dc}{d\beta} \cdot \frac{d\beta}{ds_2} = \frac{u}{w_0} \cdot \frac{dc}{d\beta}$$

eller altsaa

$$D \left(\frac{d^2c}{d\alpha^2} + \frac{d^2c}{d\beta^2} \right) = w_0 \cdot \frac{dc}{d\beta}.$$

Dette bliver til den af Boussinesq anvendte Transformation, hvis $\mu = \nu = 0$.

Ser vi bort fra Diffusionen i Strømningens Retning, faas:

$$D \cdot \frac{d^2c}{d\alpha^2} = w_0 \cdot \frac{dc}{d\beta}.$$

Da den gnidningsfrie Strømning er bekendt, har vi:

$$\psi = y - \frac{R^2}{r^2} \cdot y,$$

og

$$\varphi = x + \frac{R^2}{r^2} \cdot x.$$

Vælges nu $\mu = 0$ og $\nu = 2R$, faas følgende Grænsebetingelser:

$\alpha = \infty$	$\beta = \infty$	$c = c_\infty$, svarende til	$x = y = \infty$
$\alpha = 0$		$c = c_0$ »	$r = R$
$\beta = 0$		$c = c_\infty$ »	$r = R$ og $x = -R$.

Vi faar altsaa ganske de samme Grænsebetingelser, som i Ligning (1), hvorved altsaa ogsaa dette Problem er løst. Vi finder heraf:

$$Q = -2 \int_{s_2=0}^{s_2=\pi R} D \left(\frac{dc}{ds_1}\right) ds_2 = -\int D \left(\frac{dc}{d\alpha}\right)_{\alpha=0} \cdot \frac{d\alpha}{ds_1} \, ds_2 =$$

$$= -\int_{\beta=0}^{\beta=4\alpha} D \left(\frac{dc}{d\alpha}\right)_{\alpha=0} d\beta$$

eller:

$$Q = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D \cdot w_0} \, (c_0 - c_\infty) \cdot L \cdot \sqrt{R}, \qquad (5)$$

idet Cylinderens Længde kaldes L.

Ved en lignende, men mere indviklet Beregning, findes for en Kugle med Radius R:

$$Q = 4 \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{D \cdot w_0} \, (c_0 - c_\infty) \cdot R^{3/2}. \qquad (6)$$

Vi ser heraf, at Fordampningshastigheden ikke er proportional med Overfladen. Betragter vi Fordampningshastigheden pr. cm^2, er den altsaa i en Luftstrøm for en Cylinder

eller en Kugle omvendt proportional med $\sqrt{R}$, hvilket altsaa vil sige, at en lille Draabe under disse Omstændigheder fordamper langt hurtigere end en stor Draabe. Dette er sandsynligvis ikke uden meteorologisk Interesse med Hensyn til faldende Regndraaber.

§ 6. Vil vi i Stedet for Fordampningshastigheden beregne Legemets Varmetab, maa man som ovenfor omtalt erstatte D med $\frac{k}{\rho c}$ og $c_0 - c_\infty$ med Temperaturforskellen $t_0 - t_\infty$. Vi faar altsaa for en Cylinder Varmetabet pr. Længdeenhed, F:

$$F = \frac{8}{\sqrt{\pi}} \sqrt{k \cdot \rho \cdot c \cdot w_0}\,(\theta_0 - \theta_\infty) \cdot \sqrt{R}, \qquad (7)$$

hvilken Formel allerede er angivet af Boussinesq og Russell. For Kuglen findes ligeledes:

$$F = 4\sqrt{2\pi}\sqrt{k \cdot \rho \cdot c \cdot w_0}\,(\theta_0 - \theta_\infty)\,R^{3/2}. \qquad (8)$$

Formel (7) gengiver ogsaa den bekendte Ting, at en tynd Traads Varmetab pr. cm^2 i Luften er større, jo tyndere Traaden er. For at prøve Formel (7) kan man anvende Oberbeck's ovenfor omtalte Forsøg. Lad os f. Eks. tage det sidste Forsøg. Vi har her med de sædvanlige Værdier for k, ρ og c:

$\theta_0 - \theta_\infty = \Delta t = 380^0, w_0 = 434$ cm Sek, $Q_{obs.} = 4{,}30$, $Q_{ber.} = 4{,}11$
» » » , $w_0 = 146$ » , » $= 2{,}26$, » $= 2{,}38$.

Naar man tager Hensyn til de observerede Værdiers Nøjagtighed, er Overensstemmelsen meget tilfredsstillende.

I en følgende Afhandling skal jeg bruge disse Formler, som her er afledede, til Undersøgelse af Psychrometrets Teori.

Leiden 1921.

Færdig fra Trykkeriet den 13. August 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III,** 19.

PSYCHROMETRETS TEORI

AF

SOPHUS WEBER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

§ 1. Som bekendt kan man dele Psychrometrene i to Grupper, nemlig de, hvor den omgivende Luft, hvis Fugtighedsgrad skal bestemmes, er stillestaaende (August's Psychrometer), og de, hvor den omgivende Luft er bragt i en konstant Bevægelse (det ventilerede Psychrometer, eller som det oftest kaldes, Assmann's Psychrometer). Dette sidste anvendes nu i næsten alle Undersøgelser og praktiske Foretagender, da det giver godt reproducerbare Resultater. I de hidtil udarbejdede Teorier for Psychrometret er der ikke taget Hensyn til denne Strømning, hverken ved det ventilerede Psychrometer, hvor baade det vaade og det tørre Termometers Beholdere er anbragte i en Luftstrøm med konstant Hastighed, eller ved August's Psychrometer, hvor Fordampningen heller ikke foregaar i en stillestaaende Luftart, da Temperaturforskellen mellem det vaade Termometer og den omgivende Luft naturligvis giver Anledning til Konvektionsstrømme i Luften.

§ 2. Den første Formel for August's Psychrometer stammer fra Dr. Apjohn[1], som gav en Teori for Varmeligevægten ved det vaade Termometers Overflade. Denne Teori, som kaldes Konvektionsteorien, fører som bekendt til følgende Formel:

$$p_1 - p_0 = \frac{\rho \cdot c \cdot B}{L \cdot \delta} (t_0 - t_1),$$

[1] Apjohn: Transact. Royal Academy, London, 1834.

hvor p_0 er Vanddampens Tryk i Luften ved dennes Temperatur, t_0, og t_1 det vaade Termometers Temperatur i den stationære Tilstand, medens p_1 er de mættede Vanddampes Tryk ved denne Temperatur. B betegner Totaltrykket af Vanddampens og Luftartens Tryk, altsaa i atm. Luft Barometerstanden. L er Vædskens Fordampningsvarme ved Temperaturen t_1, ρ og c Luftartens Vægt- og Varmefylde, og δ Vanddampens Vægtfylde.

Da denne Teori som bekendt lider af store Mangler, har Maxwell[1] fremsat den saakaldte Lednings- og Diffusionsteori, idet han undersøgte Varme- og Diffusionsligevægten ved det vaade Termometers Overflade, naar den omgivende Luft antages stillestaaende og begrænset. Maxwell løste dette Problem paa en meget smuk Maade ved Analogi med det elektriske Potential-Problem, hvor Termometerbeholderen har en elektrisk Ladning. Stefan[2] giver som endeligt Resultat, idet Straalingen tages med i Betragtning, og Termometerbeholderen antages at være en Kugle med Radius r og Emissionskoefficient, μ:

$$p_1 - p_0 = \frac{B}{L \cdot \delta \cdot D}(k + \mu \cdot r)\ (t_0 - t_1),$$

hvor D betegner Vædskedampens Diffusionskoefficient i Luftarten og k dennes Varmeledningskoefficient.

Ser man bort fra Straalingen, og skrives Psychrometerformlen:

$$p_1 - p_0 = A \cdot B\ (t_0 - t_1),$$

faas altsaa ifølge Konvektionsteorien:

$$A_1 = \frac{\rho \cdot c}{L \cdot \delta},$$

[1] Cl. Maxwell: Theory of the wet bulb thermometer, Encyclopædia Britanica, 9th edition, vol. VII, p. 218, art. diffusion, Edinburgh 1877.

[2] J. Stefan: Meteorol. Zeitschrift Bd. XVI, 1881 p. 177.

og ifølge Lednings- og Diffusionsteorien:

$$A_2 = \frac{k}{L \cdot \delta \cdot D}.$$

Af eksperimentelle Undersøgelser over Psychrometret og Sammenligning med disse Formler foreligger der flere, hvoraf mange dog er foretagne med ringe Nøjagtighed og under daarligt definerede Forsøgsbetingelser. Desuden er næsten alle Experimenter foretagne med Vand og atmosfærisk Luft. Disse Undersøgelser, af hvilke særlig maa nævnes Pernter's, Sworykin's, A. Sprung's og N. Ekholm's Arbejder, er alle refererede i Aron Svensson's Doktordisputats[1], hvori der er givet et meget værdifuldt Bidrag til Undersøgelsen af Psychrometret. Det vilde imidlertid være værdifuldt af Hensyn til Psychrometrets Anvendelse i Praksis, hvis det hele foreliggende Forsøgsmateriale blev kritisk undersøgt og gennemarbejdet. Jeg skal imidlertid foreløbig gaa over til at betragte Teorien nærmere.

§ 3. Lad os først betragte August's Psychrometer. I en tidligere Afhandling[2] har jeg undersøgt Fordampningshastigheden for en vertikal Plade, hvis Temperatur er forskellig fra Omgivelsernes. I dette Tilfælde opstaar der vertikale Strømninger parallele med Pladen, og disse gør naturligvis deres Indflydelse gældende baade paa Pladens Fordampningshastighed og dennes Varmetab.

Er Pladens Højde H cm, dens Bredde 1 cm, fandtes, at den pr. Tidsenhed fordampede Mængde, Q, kan skrives paa følgende Maade, idet jeg bruger de samme Betegnelser som tidligere:

$$Q = 0{,}805 \cdot m^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3} \ (c_1 - c_\infty).$$

[1] Aron Svensson: Akademische Abhandlung, Stockholm, 1898.
[2] Sophus Weber: Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. III, 3. 1920.

Betragter vi for samme Plade Varmetabet pr. Tidsenhed, F, findes, idet man i Differentialligningerne erstatter c med t og D med $\frac{k}{\rho c}$:

$$F = 0{,}805 \cdot m^{1/3} \cdot (\rho \cdot c)^{1/3} \cdot k^{2/3} \cdot H^{2/3} \ (t_1 - t_\infty),$$

hvor m i første Tilnærmelse bestemmes ved Udtrykket:

$$m = 0{,}59 \cdot \sqrt{\frac{\rho}{\eta}} \cdot \sqrt[4]{c_p \cdot \eta \cdot H \cdot \frac{g^3 \cdot (t_1 - t_\infty)^3}{k \cdot t_\infty^3}}.$$

Udtrykket for F er naturligvis identisk med L. Lorenz's bekendte Formel.

Lad os nu betragte Varmeligevægten i den stationære Tilstand for det vaade Termometers Beholder. Kaldes Straalingen, S, og Vædskens Fordampningsvarme L, er Ligevægtsbetingelsen:

$$Q' \cdot L + F' + S = 0.$$

Betragter vi f. Eks. en vertikal cylindrisk Termometerbeholder, hvis Højde er stor i Sammenligning med Diametren, hvilket i Praksis næsten altid er Tilfældet, findes med Tilnærmelse:

$$Q \cdot L \cdot 2\pi R = F \cdot 2\pi R + 2\pi R \cdot H \cdot \sigma' \ (t_1 - t_\infty),$$

hvor σ' er Emissionskoefficienten for den vaade Beholders Overflade.

Ser vi bort fra Straalingen, findes, gældende for alle Former af Termometerbeholderen:

$$c_1 - c_\infty = \frac{1}{L} \sqrt[3]{\frac{\rho \cdot c \cdot k^2}{D^2}} \ (t_\infty - t_1),$$

eller, idet M betegner Vædskens Molekularvægt:

$$p_1 \cdot \frac{273{,}1}{t_1} - p_\infty \cdot \frac{273{,}1}{t_\infty} = \frac{32}{M} \cdot \frac{1}{0{,}00143} \cdot \frac{B}{L} \sqrt[3]{\frac{\rho c k^2}{D^2}} \ (t_\infty - t_1).$$

Ser vi i venstre Side af Ligningen bort fra Forskellen mellem t_1 og t_∞, faas for Vand og atm. Luft:

$$p_1 - p_\infty = 0{,}000652 \cdot B \cdot (t_\infty - t_1),$$

idet Udtrykket, $l_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{\rho c k^2}{D^2}}$, er praktisk talt uafhængigt af Temperaturen, og L sættes lig med 590.

I Almindelighed er det naturligvis ikke tilladt at se bort fra Straalingen, idet Varmetabet ved Straaling kan være af samme Størrelsesorden som Varmetabet ved Ledning, naar der ikke anvendes særlig Beskyttelse mod Straalingen.

Tages Straalingen med i Beregningen, faas let:

$$c_1 - c_\infty = \frac{1}{L}\sqrt[3]{\frac{\rho \cdot c \cdot k^2}{D^2}}(t_\infty - t_1)\left(1 + \frac{\sigma'}{0{,}705}\sqrt[12]{\frac{k \cdot \eta^2 \cdot t_\infty^3}{c \cdot g^3}}\sqrt{\rho \cdot c \cdot k\left(\frac{H}{t_\infty - t_1}\right)^{\frac{1}{4}}}\right),$$

hvilket altsaa vil sige, at Psychrometerkonstanten A maa erstattes med $A(1 + \alpha)$, hvor α dog ikke er nogen Konstant for August's Psychrometer, men varierer med Termometerbeholderens Dimensioner og med Temperaturforskellen, hidrørende fra, at denne fremkalder Strømninger, hvis Hastighed igen afhænger af Temperaturforskellen.

Beregner vi f. Eks. α for atm. Luft og for en Termometerbeholder med $H = 1$, faas, idet $\sigma' = 0{,}80 \cdot 4\sigma_0 \cdot t_\infty^3$,[1] hvor σ_0 er Straalingskonstanten for det absolut sorte Legeme,

for $t_\infty - t_1 = 1°$ C. $\alpha = 0{,}90$
for $t_\infty - t_1 = 10°$ C. $\alpha = 0{,}50$,

og altsaa Psychrometerkonstanten varierende fra 0,00124 til 0,00098. Dette stemmer ogsaa med forskellige Undersøgelser, som viser, at A ikke er nogen Konstant. Saaledes fandt Regnault, at A i et lukket Værelse var 0,00128, medens den for det samme Psychrometer ude i fri Luft var 0,00074. Da August's Psychrometer netop paa Grund af, at $A(1 + \alpha)$ ikke er nogen Konstant, og ogsaa paa Grund af, at Straa-

[1] Jeg har her sat Emissionskoefficienten for det vaade Termometers Beholder lig 0,80, da denne Værdi i Almindelighed opgives for hvidt Bomuldstøj.

lingen har en alt for stor Indflydelse paa Resultatet, har mindre Interesse, skal jeg nu gaa over til det saakaldte ventilerede Psychrometer.

§ 4. I en tidligere Afhandling[1] har jeg undersøgt, hvorledes et Legemes Fordampningshastighed og Varmetab afhænger af en Luftstrøms Hastighed, naar denne er saa stor, at man ikke behøver at tage Hensyn til Diffusionen og Varmeledningen i Stromningens Retning. Desuden antog jeg, at Luften var gnidningsfri og ikke hæftede ved Vædskens Overflade, da dette stemte bedst med de foreliggende Experimenter over Fordampningshastigheden samt simplificerede Beregningen betydeligt.

Betragter vi ud fra disse Forudsætninger en kugleformet Termometerbeholder, faas let ifølge de tidligere afledede Formler nedenstaaende Betingelse for Varmeligevægt (loc. cit. p. 16):

$$4\sqrt{2\pi}\sqrt{D}\sqrt{w}\cdot(c_1 - c_\infty)\cdot R^{3/2} = 4\sqrt{2\pi}\cdot\sqrt{k\rho c}\sqrt{w}\,(t_\infty - t_1)\cdot R^{3/2} + 4\pi R^2\cdot\sigma'\ (t_\infty - t_1)$$

eller med samme Tilnærmelse som ovenfor, idet $t_{\infty,1} = \frac{1}{2}(t_1 + t_\infty)$:

$$p_1 - p_\infty = \frac{32}{M}\cdot\frac{1}{0{,}00143}\cdot\frac{t_{\infty,1}}{273{,}1}\cdot\frac{B}{L}\left\{\sqrt{\frac{k\rho c}{D}}\,(t_\infty - t_1)\left(1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}}\cdot\frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}}\cdot\sqrt{\frac{R}{w}}\right)\right\} \quad \text{(I)}$$

Er Beholderen en Cylinder, hvis Højde, H, er stor i Forhold til Diameteren, saaledes som i Svensson's Forsøg, bliver Faktoren, som bestemmer Straalingens Indflydelse:

$$1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\cdot\frac{\sigma'}{\sqrt{k\rho c}}\cdot\sqrt{\frac{H}{w}}.$$

Det viser sig ogsaa her, at $t_{\infty,1}\sqrt{\frac{k\rho c}{D}}$ er næsten uafhængig af Temperaturen, saaledes at vi kan henføre alle Konstanter i dette Udtryk til f. Eks. 0° C.

[1] Sophus Weber: Vidensk. Selsk. math.-fys. Medd. III, 18. 1921.

Denne Formel (I) gælder altsaa for det Tilfælde, at Luftstrommens Hastighed ikke, saaledes som almindelig antaget, er 0 ved Vædskens Overflade. Jeg har allerede behandlet disse Forhold nærmere i min tidligere Afhandling[1], men skal for Oversigtens Skyld igen omtale dem her.

Lad os derfor ogsaa anvende de almindelig antagne Grænsebestemmelser og betragte Varmeligevægten for en cylindrisk Termometerbeholder, hvis Højde er stor i Forhold til dens Diameter, og som har Radius R og er omgivet af en koaxial Cylinder med Radius r. Denne sidste kan være forsolvet og tjene til Beskyttelse mod Straalingen. I dette Tilfælde har den strommende Luft Hastigheden 0 ved Væggene, altsaa $w = 0$ for $x = R$ og $x = r$. Vi faar da let paa samme Maade og med samme Tilnærmelse som ovenfor, idet vi anvender de tidligere afledede Formler (loc. cit. p. 7):

$$0{,}805 \left(\frac{4\,w_0}{r-R}\right)^{1/3} \cdot D^{2/3} \cdot H^{2/3} \cdot 2\pi R \;\; (c_1 - c_\infty) =$$

$$0{,}805 \left(\frac{4\,w_0}{r-R}\right)^{1/3} (\rho c)^{1/3} \cdot k^{2/3} \cdot H^{2/3} \cdot 2\pi R \;\; (t_\infty - t_1) + 2\pi R \cdot H \cdot \sigma' \;\; (t_\infty - t_1)$$

eller ligesom tidligere:

$$p_1 - p_\infty = \frac{t_{\infty,1}}{273{,}1} \cdot \frac{32}{0{,}00143} \cdot \frac{B}{M \cdot L} \sqrt[3]{\frac{\rho c \cdot k^2}{D^2}} \left(1 + \right.$$

$$\left. - \frac{1}{0{,}805 \sqrt[3]{4}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt[3]{\rho c \cdot k^2}} \cdot \sqrt[3]{\frac{H\,(r-R)}{\sqrt[3]{w_0}}} \right) (t_\infty - t_1), \qquad \text{(II)}$$

altsaa samme Formel, som fandtes for August's Psychrometer, men dog med en konstant Straalingsfaktor.

§ 5. Lad os nu først betragte Psychrometerkonstanten A og derefter Straalingens Indflydelse.

Vi ser, at Psychrometerkonstanten i begge Tilfælde bestemmes ved en simpel Formel, medens Straalingen kan

[1] loc. cit. p. 9.

give Anledning til meget indviklede Udtryk. Denne kan man dog, saaledes som vi skal se senere, i Praksis næsten se bort fra ved det ventilerede Psychrometer, idet man anbringer en Straalingsbeskyttelse af et forniklet eller forsølvet Metal.

Lad os derfor først betragte A, idet vi stiller de forskellige Udtryk sammen:

$A_1 = \frac{\rho \cdot c}{L \cdot D}$, som følger af Konvektionsteorien.

$A_2 = \frac{k}{L \cdot \delta \cdot D}$, som følger af Lednings- og Diffusionsteorien.

$A_3 = \frac{1}{L \cdot \delta} \cdot \sqrt[3]{\frac{k^2 \rho c^1}{D^2}}$, som følger af Strømningsteorien II.

$A_4 = \frac{1}{L \cdot \delta} \cdot \sqrt{\frac{k \rho c}{D}}$, som følger af Strømningsteorien I.

Det første, man lægger Mærke til, er, at alle disse Udtryk varierer paa samme Maade med Temperaturen som $\frac{1}{L}$, altsaa i Praksis meget lidt. Vi kan derfor anvende Værdierne for de forekommende Konstanter ved 0° C. og for Vand foreløbig sætte $L = 597$. De anvendte Konstanter findes i nedenstaaende Tabel og er næsten de samme, som A. Svensson brugte:

	$k \cdot 10^7$	D	$\delta \cdot 10^3$	$\rho \cdot 10^3$	c	$\frac{L}{\text{Vand}}$
Kulsyre	339	0,132	0,805	1,965	0,1952	597
Brint	4163	0,687	»	0,0895	3,410	»
Atm. Luft	570	0,198	»	1,293	0,2389	»

[1] Smaa Variationer i Konstanten A i de enkelte Forsøg er naturligvis mulige, da alle indgaaende Størrelser, og da især k og ρ, varierer med Procentindholdet af Vanddamp i Luften. Kun ved nye Præcisionsmaalinger vil der være Anledning til at tage Hensyn til denne Variation.

Heraf faas nedenstaaende Tabel, i hvilken ogsaa A. Svensson's observerede Værdier findes:

	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^6$	$A_3 \cdot 10^6$	$A_4 \cdot 10^6$	$A_{obs.} \cdot 10^6$
Atm. Luft	644	598	664	645	625
Brint	636	1250	1035	932	975
Kulsyre	799	550	649	685	687

Værdierne for A_1, A_2, A_3 og A_4 maa egentlig forhøjes med Straalingen for at kunne sammenlignes med $A_{obs.}$, men da Straalingens Indflydelse paa $A_{obs.}$ kun var ca. 1 %, kan vi foreløbig se bort herfra. Vi har her regnet med $L = 597$, altsaa Værdien ved 0°. Ved 10° C. er $L = 591$, hvorfor Værdierne for A bliver ca. 1 % større, hvis det vaade Termometers Temperatur bliver 10° C. Dækkes dette med Is, maa man naturligvis anvende $L = 677$.

Vi ser saaledes, hvad allerede Svensson har gjort opmærksom paa, at hverken Konvektionsteorien eller Maxwell's Teori giver nogen god Overensstemmelse med de observerede Værdier i Kolonne 5, medens Overensstemmelsen med Strømningsteorien er særdeles tilfredsstillende, enten man anvender den ene eller den anden Slags Grænsebetingelser. Dog synes maaske Overensstemmelsen at være bedst med A_4, hvilket stemmer med, hvad jeg fandt ved en Vædskes Fordampning i en Luftstrøm. Som vi senere skal se, stemmer Straalingskorrektionen ogsaa bedst med, hvad jeg har kaldt Strømningsteori I.

Vi kan endnu prøve disse Formler ved Hjælp af et Par Experimenter, som Svensson har foretaget med andre Vædsker paa det vaade Termometers Beholder og med atmosfærisk Luft. Disse ses i omstaaende Tabel.

	$A_1 \cdot 10^6$	$A_2 \cdot 10^6$	$A_3 \cdot 10^6$	$A_4 \cdot 10^6$	$A_{obs.} \cdot 10^6$
Benzol/atm. Luft	635	1560	1398	1200	1280
Alkohol/atm. Luft	629	1160	880	805	1432

Medens det viser sig, at Overensstemmelsen med Benzol er temmelig god, er Afvigelsen for Alkohol (Æthyl-) saa stor, at denne sandsynligvis maa søges i Experimentet eller i særlige Forhold ved Alkohols Fordampning f. Eks. i en Association af Alkoholmolekylerne. Det vilde være interessant, hvis disse Forsøg kunde gentages samt udvides til at omfatte flere Vædsker og Luftarter.

§ 6. Medens man, som ovenfor omtalt, ved det ventilerede Psychrometer kan formindske Straalingens Indflydelse til ca. 1 %, naar man anvender en Beskyttelsescylinder, kan Straalingen give en betydelig Korrektion, hvis denne Cylinder ikke kan anvendes f. Eks. i Slyngepsychrometret. Vi skal derfor betragte denne Korrektion nærmere. Kaldes i ovenstaaende Formler Faktoren, som hidrører fra Straalingen $(1 + \alpha)$, haves ifølge Formel (I)

for en kugleformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k \rho c}} \cdot \frac{\sqrt{R}}{\sqrt{w}}, \qquad \text{(III)}$$

for en cylinderformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{k \rho c}} \cdot \frac{\sqrt{H}}{\sqrt{w}}, \qquad \text{(IV)}$$

medens vi for α af Formel (II) faar

for en cylinderformet Termometerbeholder:

$$\alpha = \frac{1}{0{,}805 \sqrt[3]{4}} \cdot \frac{\sigma'}{\sqrt{\rho c \cdot k^2}} \cdot \frac{\sqrt[3]{H (r - R)}}{\sqrt[3]{w_0}}. \qquad \text{(V)}$$

I disse Formler er det naturligvis det omviklede Termometers Dimensioner, som maa indsættes.

Vi ser heraf, at Straalingskorrektionen er omvendt proportional med $\sqrt{w}$ ifølge Formel (I), medens den ifølge Formel (II) skulde være omvendt proportional med $\sqrt[3]{w_0}$. Det er nu interessant at lægge Mærke til, at Svensson har bearbejdet Sworykin's omfangsrige Maalinger over Ventilationens Indflydelse og fundet, at disse Maalingsrækker udmærket kan fremstilles ved et Udtryk af Formen:

$$A + \frac{\beta}{\sqrt{w}}.$$

For en Forsøgsrække med en cylindrisk Termometerbeholder uden Straalingscylinder, i hvilken w varierede fra 46 til 325 cm./Sek., fandtes:

$$A\ (1 + \alpha) \cdot 10^6 = 606 + \frac{900}{\sqrt{w}}.$$

Heraf følger, at Ventilationens og Straalingens Indflydelse paa Psychrometerkonstanten er i Overensstemmelse med Formel (I), hvilket ogsaa stemmer med de tidligere fundne Resultater for Fordampningshastigheden i en Luftstrøm; smln. loc. cit. p. 10.

For Svensson's eget Assmann-Psychrometer med Straalingscylinder, hvor H var 2,3 cm. og $w = 239$ cm./Sek., fandt han:

$$A\ (1 + \alpha) \cdot 10^6 = 590 + \frac{93}{\sqrt{w}},$$

altsaa en Korrektion paa 1 %.

Vi kan nu se, hvorledes dette Resultat stemmer med ovenstaaende Formler. Af Formel (IV) findes i dette Tilfælde, idet:

$$\sigma'\ (t_\infty - t_1) = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \cdot \sigma_0 \cdot (t_\infty^4 - t_1^4)$$

$$= \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2 - a_1 a_2} \cdot 4\,\sigma_0 \cdot t_{\infty,1}^3\ (t_\infty - t_1),$$

hvor a_1 og a_2 henholdsvis betegner Termometerbeholderens og Omgivelsernes Absorptionskoefficient, følgende Værdi for α:

$$\alpha = \frac{0{,}147}{\sqrt{w}}.$$

For a_1 og a_2 er her anvendt Værdierne $a_1 = 0{,}80$ og $a_2 = 0{,}12$. Heraf faas:

$$A\,(1+\alpha)\cdot 10^6 = 645 + \frac{95}{\sqrt{w}},$$

altsaa i god Overensstemmelse med Experimentet.

Hvis vi derimod havde brugt Formel (V), havde vi faaet:

$$A\,(1+\alpha)\cdot 10^6 = 664 + \frac{100}{\sqrt[3]{w_0}} = 664 + 14,$$

altsaa en Korrektion større end 2 %.

Forudsætter vi, at Termometret ikke havde nogen Straalingsbeskyttelse, bliver $a_2 = 1$. Vi faar da ifølge Formel (IV):

$$A\,(1+\alpha)\cdot 10^6 = 645 + \frac{650}{\sqrt{w}},$$

altsaa ogsaa i Overensstemmelse med Sworykin's Maalinger og Svensson's Beregninger.

Leiden 1921.

Færdig fra Trykkeriet d. 13. August 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 20.

ÜBER DIE PROZESSE „$NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$“ UND „$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$“

VON

CARL FAURHOLT

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

Einleitung.

Kurze Übersicht über frühere Arbeiten.

Von den rein qualitativen Mitteilungen abgesehen, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung leicht in Karbonat übergeht und mit Säuren Entwicklung von Kohlendioxyd ergibt, liegen mehrere eingehendere Arbeiten über den Prozess $NH_2COONH_4 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)_2CO_3$ vor.

Fenton[1] hat in einer bahnbrechenden Arbeit reine wässrige Lösungen von Karbaminat und Karbonat untersucht. Zur Bestimmung von Ammoniumkarbaminat und Ammoniumkarbonat nebeneinander bedient er sich des Umstandes, dass Hypochlorit aus natriumhydroxydhaltiger Ammoniumkarbaminatlösung nur die Hälfte des Stickstoffes befreit — nämlich den im Ammoniumradikal vorhandenen —, während es den ganzen Stickstoff einer Ammoniumkarbonatlösung befreit. Er zeigt, dass die Umwandlung des Karbaminates in Karbonat bei 20—22° im Laufe einiger Stunden aufhört, und dass der prozentische Teil, der im Gleichgewicht als Karbaminat zurückbleibt, um so viel grösser ist, je grösser die Konzentration ist; wenn er von einer Karbaminatlösung ausgeht, in der $\frac{\text{Mol Karbaminat}}{\text{Mol Wasser}} = \frac{1}{500}$, erhält er im Gleichgewicht nur 8,5 % als Karbaminat, während eine Lösung mit dem Verhältnis $\frac{1}{200}$ 25 % ergibt.

[1] Proc. of the Royal. Soc. London **39** (1885) 386.

Er hat auch den Einfluss der Temperatur auf das Gleichgewicht untersucht; sein Versuch ist aber von keinem Werte, da seine Karbaminatlösung nur 4 Stunden bei 0° gestanden hat, und im Laufe dieser Zeit wird das Gleichgewicht bei 0° nicht erreicht. Fenton zeigt auch, dass Ammoniumkarbonat teilweise in Karbaminat übergeht, und dass der Prozentteil, der in Karbaminat übergeht, um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist.

Macleod & Haskins[1], die sich für den Karbaminatgehalt tierischer Flüssigkeiten interessieren, haben aus dem Grunde auch mehrfach mit reinen wässrigen Karbaminat-Karbonatlösungen gearbeitet. Wenn sie die Mengen von Karbonat und Karbaminat in einer Lösung bestimmen wollen, setzen sie bei gewöhnlicher Temperatur ammoniakalisches Baryumhydroxyd dazu, worauf die Mischung $1^1/_2$ Stunden geschüttelt wird, denn sonst wird — nach ihrer Meinung — das Baryumkarbonat nicht vollständig ausgeschieden, jedenfalls nicht in gewissen tierischen Flüssigkeiten. Darauf wird das Baryumkarbonat abzentrifugiert, worauf das ausgewaschene Baryumkarbonat oder das Zentrifugat in einen Behälter getan wird, der mit einem Manometer verbunden ist (Kapillarröhre mit Wasser). Das Baryumkarbonat oder das Karbaminat wird nun mit überschüssiger Säure zersetzt, und die Drucksteigerung, die das Kohlendioxyd bewirkt, wird gemessen. Diese Drucksteigerung (im Vergleich mit derjenigen, die das Kohlendioxyd aus 1 cm^3 der Karbonat-Karbaminatlösung in demselben Apparat hervorruft), ergibt den Gehalt der Lösung an Karbonat und Karbaminat. Sie prüfen die Genauigkeit der Analysenmethode an reinen Natrium-

[1] American Journ. of Physiology **12** (1905) 444 und Journ. of Biological Chemistry **1** (1905—06) 319.

karbonatlösungen und erhalten dadurch schöne Resultate; dagegen haben sie keine Kontrollversuche mit Lösungen, die sowohl Karbonat als Karbaminat enthalten. Gegen die Analysenmethode selbst lässt sich jedenfalls einwenden, dass das Baryumkarbonat nicht genügend schnell von der Karbaminatlösung getrennt wird; die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bei gewöhnlicher Temperatur ist nicht verschwindend klein, wenn die Lösung auch ein wenig Ammoniak enthält. Macleod und Haskins sind selbst darüber im klaren, dass das Kohlendioxyd der Luft bei den geringen Stoffmengen, mit denen sie arbeiten, bedeutende Fehler verursachen kann. — Sie finden durch ihre Versuche, dass im Gleichgewicht mehr Karbaminat enthalten ist, wenn sie von einer Ammoniumkarbonatlösung (aus äquivalenten Mengen von Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt) ausgehen, als wenn sie von einer Karbaminatlösung ihren Ausgang nehmen, was gerade das Entgegengesetzte von dem ist, was ich gefunden habe. Dass sie zu diesem Resultat kommen, beruht sicher auf Analysenfehlern; die einzige Reihe von Doppelbestimmungen, die sich in ihren Tabellen findet, ergibt 13,8 und 19,5 % Karbaminat, während ich in einer ähnlichen Lösung etwa 7 % finde. Falls allen ihren übrigen Bestimmungen ähnliche Fehler anhaften können, lässt sich in der Tat aus ihnen nichts Zuverlässiges schliessen. Wahrscheinlicher und tatsächlich richtig sind die Beobachtungen, welche zeigen, dass Zusatz von Ammoniak das Gleichgewicht nach der Karbaminatseite hin verschiebt. Aus einigen qualitativen Versuchen geht hervor, dass das Karbaminat um so langsamer zersetzt wird, je mehr Ammoniak die Lösung enthält.

Kurt Buch[1] hat die Kohlendioxyd- und Ammoniaktension in 4 etwa 2 mol. Karbaminatlösungen bestimmt, die einige Stunden bei 25° gestanden hatten; er geht davon aus, dass nach dieser Zeit zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten ist. Aus Fentons Versuchen berechnet er die Gleichgewichtskonstante $\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$, indem er davon ausgeht, dass das Ammoniumkarbonat vollständig in Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert ist, und dass das Ammoniumkarbaminat nicht hydrolysiert ist; er erhält Werte von 0,97 bis 0,52.

Burrow & Gilbert N. Lewis[2] bestimmen, wie viel Prozent Karbaminat bei 25° in 3 wässrigen Gleichgewichtslösungen vorhanden sind und finden wie Fenton, dass der als Karbaminat vorhandene prozentische Teil um so grösser ist, je konzentrierter die Lösung ist; so finden sie, dass eine 67 proz. Karbaminatlösung eine Gleichgewichtslösung ergibt, in der 61 % als Karbaminat, 39 % als Karbonat vorhanden sind. Bevor sie eine Gleichgewichtslösung analysieren, kühlen sie dieselbe auf 0° ab, worauf sie mit Baryumchlorid, zu dem ein wenig Ammoniak gesetzt ist, fällen; der Baryumkarbonatniederschlag wird möglichst schnell abfiltriert, ausgewaschen und titriert; zur Kontrolle erhitzen sie das Filtrat mit Überschuss von Baryumsalz, wodurch das Karbaminat zersetzt und als Baryumkarbonat gefällt wird, welch letzteres gleichfalls titriert wird.

Wegscheider[3] hat in einer grösseren Arbeit Berechnungen des Gehaltes von Karbonat-Karbaminatgleichgewichtslösungen an Ammoniak, Kohlendioxyd, unionisier-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **70** (1910) 66.
[2] Journ. of the American Chem. Soc. **34** (1912) 993.
[3] Sitzungsber. d. Wiener Akad. **125** II b (1916) 189

ten Molekülen und Ionen ausgeführt; die von ihm angewendeten Ionisationsgrade sind aus dem Leitungsvermögen analoger Salze berechnet. Hat man z. B. eine reine wässrige Karbonat-Karbaminatlösung, in der die gesamte Molarität von Karbonat und Karbaminat bekannt ist, so ist man imstande, ihre Zusammensetzung zu berechnen, wenn man nur die Werte aller Gleichgewichtskonstanten kennt; es fehlen aber Wegscheider zwei von ihnen, nämlich die Werte der Ionisationskonstante der Karbaminsäure und der Gleichgewichtskonstante Karbonat-Karbaminat; die berechnet er aber in folgender Weise. Aus den Untersuchungen von Fenton und anderen Forschern weiss man ja, wie gross die Gleichgewichtsprozentzahlen von Karbaminat in mehreren Lösungen sind, und fühlt man sich nun mit verschiedenen Werten der beiden Konstanten vor, muss man zuletzt zu solchen Werten der beiden Konstanten kommen, welche die beste Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell gefundenen Karbaminatprozentzahlen ergeben und somit als die richtigen zu betrachten sind. Wegscheiders Berechnungen sind sehr kompliziert; sie führen ihn zu dem Resultat, dass die Karbaminsäure eine so schwache Säure sein muss, dass Ammoniumkarbaminat in wässriger Lösung als fast vollständig hydrolysiert zu betrachten sei, was dem von mir auf experimentellem Wege gewonnenen Resultat widerstrebt.

Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe.

Ammoniumkarbaminat. Dies wurde hergestellt, indem trockenes Kohlendioxyd und trockenes Ammoniak in ein gewöhnliches, zylindrisches Auerbrennerglas zusammengeleitet wurden, das an beiden Enden mit Gummistöpseln

geschlossen war, und durch dessen Mitte ein dickes als Wasserkühler funktionierendes Glasrohr ging[1]; der Reaktionszylinder war mit einem Quecksilbersicherheitsverschluss versehen. Das Kohlendioxyd und das Ammoniak wurden aus Bomben entnommen, und bevor sie zusammengeleitet wurden, passierten sie lange Röhren mit konz. Schwefelsäure bzw. festem Kaliumhydroxyd. Um die Gaszufuhr besser regulieren zu können, waren erstens zwischen Bomben und Trockenröhre Quecksilbersicherheitsverschlüsse eingeschaltet, so dass die Drucke der Gase konstant erhalten werden konnten, und zweitens waren zwischen Trockenröhre und Reaktionszylinder kleine U-Röhren mit Glashähnen eingeschaltet; in den U-Röhren waren die beiden Schenkel durch einen grossen Quecksilbertropfen voneinander getrennt, so dass man sehen konnte, wie schnell das Kohlendioxyd und das Ammoniak Blasen trieben, und mittels der Glashähne wurde dann die endgültige Gaszufuhr reguliert. Das Karbaminat setzte sich als Krusten teils an der Kühlröhre ab, teils — aber in geringerem Grade — am Zylinder, und es löste sich leicht vom Glase ab. In der Weise liessen sich etwa 7 g Karbaminat in der Stunde herstellen. Das Karbaminat wurde darauf in kleinen Gläsern mit Glasstöpseln aufbewahrt, die in einem Kalziumchloridexsikkator angebracht wurden; es hielt sich ausgezeichnet. Dass das hergestellte Ammoniumkarbaminat rein war, ging daraus hervor, dass 0,3710 g bei Titration 95,01 cm^3 0,1 n Säure verbrauchte; theoretisch sind 95,04 cm^3 erforderlich.

In mehreren von den kinetischen Versuchen kam es darauf an, das Karbaminat möglichst schnell zu lösen; es war daher notwendig, die Krusten zu pulverisieren, was in

[1] Fichter & Becker, Ber. d. Deutschen chem. Ges. 44 (1911) 3473.

jedem einzelnen Falle unmittelbar vor dem Gebrauch geschah. Um sicherzustellen, dass das Ammoniumkarbaminat dadurch nicht verändert werde, wurde 0,3440 g fein pulverisiertes Karbaminat titriert; hierbei wurden 87,86 cm^3 0,1 n Säure verbraucht; theoretisch sind 88,14 cm^3 erforderlich, das heisst: es liegt ein Fehler von etwa 3 ‰ vor.

Ammoniumkarbonat. Es muss — wenn es überhaupt möglich ist — sehr schwer sein, dies in vollkommen reinem Zustand herzustellen; es wurde denn auch nicht versucht. Die Ammoniumkarbonatlösungen wurden durch Mischung äquivalenter Mengen Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt. Das angewandte Ammoniumchlorid bestand aus Merck's analysenreiner Ware; die Reinheit wurde durch eine Ammoniak- und Chloridbestimmung kontrolliert.

Das angewandte Natriumkarbonat bestand aus Merck's analysenreiner wasserfreier Ware, die bei ganz schwachem Glühen in einem Platintiegel 3,5 ‰ an Gewicht verlor, welcher Verlust bei fortgesetztem Glühen konstant blieb. Nach der von S. P. L. Sørensen & A. C. Andersen angegebenen Methode[1] wurde eine äusserst geringe Menge Bikarbonat nachgewiesen. Zu der Natriumkarbonatlösung wurde daher eine angemessene Menge von metallischem Natrium gesetzt, worauf die Stärke der Lösung durch Titration kontrolliert wurde.

Kohlendioxydfreies Ammoniakwasser, dessen wir oft bedurften, wurde hergestellt, indem Bomben-Ammoniak in eine Flasche mit ausgekochtem Wasser eingeleitet wurde; die Flasche war mit einem dichten Wattestöpsel geschlossen. In der Weise frisch hergestelltes

[1] Meddelelser fra Carlsberg Lab. **9** (1912) 163.

Ammoniakwasser ergab bei mehrtägigem Stehenlassen mit Baryumchlorid keinen Niederschlag von Baryumkarbonat.

Die angewandte Analysenmethode.

Die Methode bezweckt, erst die Karbonat-Karbaminatlösungen mit einem angemessenen Überschuss von Natriumhydroxyd zu stabilisieren und darauf mittels Baryumchlorid das Karbonat zu fällen, das dann schnell abzentrifugiert wird. Von dem Zentrifugat wird ein aliquoter Teil abpipettiert, und durch Erwärmung desselben bei Vorhandensein von Überschuss von Baryumsalz wird das Karbaminat schnell unter Ausscheidung von Baryumkarbonat, das abfiltriert und ausgewaschen wird, zersetzt; die Menge dieses Baryumkarbonats, die also die Karbaminatmenge angibt, wird durch azidimetrische Titration bestimmt. Da die untersuchten Lösungen von Anfang an alle entweder eine bekannte Menge Karbaminat oder Karbonat enthielten — welcher Gehalt im übrigen in jeder einzelnen Versuchsreihe durch Fällen in der Wärme mit Baryumchlorid und darauf folgende Titration des Baryumkarbonats kontrolliert wurde —, genügt die Bestimmung des einen Stoffs, indem die Menge des anderen sich dann als Differenz ergibt. Der Grund dazu, dass das abzentrifugierte Baryumkarbonat, das also die Karbonatmenge angibt, (mit Ausnahme einiger Fälle) nicht titriert wurde — was doch am leichtesten erscheinen möchte —, ist erstens, dass dies Baryumkarbonat in amorpher Gestalt ausfällt, so dass es die Filterporen schnell verstopft und somit das Auswaschen erschwert, wohingegen das Baryumkarbonat, das bei der Erwärmung einer baryumchloridhaltigen Karbaminatlösung allmählich entsteht, in einer Modifikation gefällt wird, die sich leicht auswaschen lässt;

zweitens erfordert der abzentrifugierte Niederschlag ein sofortiges Auswaschen der karbaminathaltigen Flüssigkeit, während man das Zentrifugat, nachdem man es in eine gut verschlossene Flasche getan hat, stehen lassen kann, bis man Zeit hat, es zu analysieren; drittens spielt ein etwaiger Karbonatgehalt des zur Stabilisierung angewendeten Natriumhydroxyds bei der direkten Karbaminatbestimmung keine Rolle.

Die näheren Einzelheiten der Analysenmethode. Zur Karbonat-Karbaminatlösung (in der Regel 100 cm^3) wird so viel Natriumhydroxyd gesetzt, dass die Lösung inbezug auf Hydroxylionen etwa 0,1 n ist, worauf augenblicklich ein wenig mehr Baryumchlorid zugesetzt wird, als der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge äquivalent ist. Unmittelbar darauf wird die Mischung einer 2 Min. dauernden Zentrifugierung unterworfen, worauf 75 cm^3 blankes Zentrifugat augenblicklich in eine 75 cm^3 grosse Arzneiflasche hineinpipettiert werden; die Flasche wird mit Gummistöpsel geschlossen und mit Bindfaden zugebunden. Sie wird dann einige Stunden im Wasserbad bei 75—85° gewärmt, nach welcher Zeit die Zersetzung eine vollständige ist, was in jedem einzelnen Falle kontrolliert wurde, wie auch sichergestellt wurde, dass die Lösung noch Überschuss von Baryumchlorid enthielt. Nach der Abkühlung wird das Baryumkarbonat auf ein aschenfreies Filter (Asche = 0,00008 g) gelegt und Flasche und Niederschlag mit baryumchloridhaltigem Wasser (in der Regel 100 cm^3) gewaschen, bis die letzten 25 cm^3 Waschwasser von Methylrot und 1 Tropfen 0,1 n Salzsäure rotgefärbt werden. Filter und Niederschlag werden dann in einen 500 cm^3 grossen Erlenmeyerkolben getan und mit einer angemessenen Menge 0,1 n Salzsäure (die im voraus zum Abspülen

der Arzneiflasche benutzt war, an deren Seiten ab und zu ein wenig Baryumkarbonat sich ausgeschieden hatte) und mit 200—300 cm^3 Wasser übergossen. Nach etwa 15 Min. dauerndem Kochen und darauf folgendem Abkühlen wird die Lösung mit 0,1 n Natriumhydroxyd zurücktitriert. Als Indikator wird Methylrot benutzt.

Die Sicherheit der Analysenmethode. Hier melden sich gleich 3 Fragen. Erstens: wie stabil ist eine Karbonat-Karbaminatlösung, die etwa 0,1 n inbezug auf Hydroxylionen ist? — Zweitens: enthält die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Karbonat-Karbaminatlösung diese beiden Stoffe in demselben Mengenverhältnis wie vor der Stabilisierung? — Drittens: Wie genau ist die Trennung von Karbonat und Karbaminat mittels Baryumsalz?

Was die erste Frage betrifft, soll erwähnt werden, dass aus später zu besprechenden Versuchen hervorgeht, dass der Prozess $NH_2COONH_4 + H_2O \rightarrow (NH_4)_2CO_3$ einigermassen schnell verläuft — sogar bei 0° —, wenn die Lösung keine grösseren Mengen von freiem Ammoniak oder Hydroxylionen enthält, wogegen grössere Mengen von Ammoniak oder Hydroxylionen eine bedeutende Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit bewirken. Bei einer Hydroxylionenmolarität von 0,1 oder darüber ist die Reaktionsgeschwindigkeit so gering, dass man — ohne einen merkbaren Fehler zu begehen — innerhalb eines Zeitraums von 5 Min. von der bei 0° stattfindenden Umwandlung absehen kann, ja sogar bei 18° spielt sie im Vergleich mit der Genauigkeit der ganzen Analysenmethode keine nennenswerte Rolle.

Die zweite Frage scheint vielleicht a priori ein wenig sonderbar; nachdem es sich aber gezeigt hat, dass eine Ammoniumkarbonatlösung — sowie eine Ammonium-

karbaminatlösung —, zu der erst Überschuss von Salzsäure und darauf Überschuss von Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Menge Natriumhydroxyd einen geringeren oder grösseren Gehalt (bis zu etwa 50 %) an Karbaminat aufweisen kann, ist diese Frage eine wichtige geworden. Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass dies Karbaminat sich in dem Augenblick bildet, wo das Natriumhydroxyd zu der angesäuerten Lösung gesetzt wird, indem ein Teil des Kohlendioxyds der sauren Lösung momentan mit dem mittels Natriumhydroxyd befreiten Ammoniak unter Bildung von Karbaminat reagiert, von welchem um so viel mehr gebildet wird, je geringere Menge Natriumhydroxyd man angewendet hat. Nun könnte es ja gewissermassen möglich sein, dass einige der untersuchten Karbonat-Karbaminatlösungen auch so grosse Mengen von freiem Kohlendioxyd enthalten hätten, dass das obengenannte Verhältnis auch hier eine Rolle spielte. Nach der später zu besprechenden Theorie vom Kohlendioxydgehalt der Karbaminatlösungen, enthalten die allermeisten der in dieser Arbeit untersuchten Lösungen so wenig freies Kohlendioxyd, dass man von diesem Umstande ganz absehen kann; nur bei den allerersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, in denen das Karbaminat in reinem Wasser oder in ammoniumchloridhaltigem Wasser gelöst wurde, ist der Kohlendioxydgehalt so gross, dass er eine Rolle spielt. — Aus später zu besprechenden Versuchen geht hervor, dass, wenn eine Karbonat-Karbaminatlösung mit Ammoniakwasser stabilisiert wird, sämtliches freie Kohlendioxyd in Karbaminat umgewandelt wird; wird dagegen zur Stabilisierung reichlich Natriumhydroxyd angewandt, so wird die Hauptmenge des freien Kohlendioxyds in Karbonat umgewandelt und nur

ein geringer Teil in Karbaminat. Im Abschnitt über die Stärke der Karbaminsäure finden sich ein paar Versuche, die dies Verhältnis in ausgezeichneter Weise veranschaulichen. Wäre ich von Anfang an darüber im klaren gewesen, so hätte ich zu den ersten Bestimmungen in den Geschwindigkeitsversuchen, bei denen das Lösungsmittel aus Wasser oder ammoniumchloridhaltigem Wasser bestand, Ammoniakwasser und nicht Natriumhydroxyd zur Stabilisierung benutzt.

Zur Aufklärung der dritten Frage sind mehrere Fällungsversuche in Karbonat-Karbaminatlösungen (von 0°) angestellt worden, welche Lösungen durch Zusammenmischung von verschiedenen Mengen von natriumhydroxydhaltigen Ammoniumkarbonat und -karbaminatlösungen hergestellt wurden; die Summe der molaren Konzentrationen von Karbonat und Karbaminat in den zusammengemischten Lösungen betrug 0,02. Zu 100 cm^3 einer solchen Lösung wurden ferner verschiedene Mengen Ammoniumchlorid gesetzt — wodurch die Fällungsbedingungen den bei den kinetischen Versuchen vorliegenden analog wurden, bei denen die Lösungen in der Regel Ammoniumchlorid enthalten — und ausserdem so viel Natriumhydroxyd, dass die Hydroxylionenmolarität etwa 0,1 betrug. Die Lösung betrug danach 125 cm^3. Sie wurde dann mit 5 cm^3 0,5 oder 0,65 mol. Baryumchlorid gefällt und nach der oben angegebenen Analysenmethode behandelt. Die Resultate sind in den Tabellen 1—3 angeführt.

Aus den drei Tabellen erhellt, dass die gefundenen Prozentzahlen durchgehends nur 1—2 zu hoch sind; die Lösungen aber, die nur sehr wenig Karbonat enthalten, ergeben viel zu hohe Resultate, indem das Karbonat hier überhaupt nicht oder nur teilweise gefällt wird, und wenn etwas

Tabelle 1.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,5 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
1	98	102,8	praktisch gesprochen klar
2	96	103,0	do.
3	90	97,9	ein wenig trübe, aber nicht flockig
4	80	81,3	flockig
5	50	51,3	do.
6	20	21,8	do.
7	10	12,2	do.
8	4	6,1	do.

Tabelle 2.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,2 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
9	96	101,1	praktisch gesprochen klar
10	90	92,4	trübe, aber nicht flockig
11	10	11,6	flockig
12	4	5,6	do.

Tabelle 3.

100 cm³ 0,02 mol. K-K-Lösung, die zugleich 0,04 mol. inbezug auf NH_4Cl ist; 5 cm³ 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat		Aussehen der Lösung nach Zusatz von Baryumchlorid
	theoretisch	gefunden	
13	96	98,8	flockig
14	90	92,2	do.
15	10	12,4	do.
16	4	5,8	do.

davon gefällt wird, tritt es nicht in amorpher, sondern in kristallinischer Gestalt auf; aus den Bemerkungen in den Tabellen ergibt sich im übrigen die Regel, dass man einigermassen richtige Karbaminatprozentzahlen erhält, wenn nur das Baryumkarbonat deutlich flockig gefällt wird. Ein Vergleich der Tabellen zeigt, dass kleine Mengen Karbonat um so leichter gefällt werden, je geringer die gesamte Ionenkonzentration der Lösung ist. Aus den Werten der Tabellen geht hervor, dass diese mangelhafte Fällung von kleinen Mengen Karbonat von einer Übersättigungserscheinung herrühren muss. Nachdem dies Verhältnis klar geworden war, wurde zu den Lösungen aus den kinetischen Versuchen, in denen man mehr als 90 % Karbaminat erwarten konnte, vor der Fällung mit Baryumchlorid 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat gesetzt; dass dies einigermassen richtige Resultate ergibt, ist aus Tab. 4 ersichtlich, in der die Resultate angeführt sind, welche eine Wiederholung der Versuche 9, 10, 13 und 14 ergab, wobei vor dem Baryumchloridzusatz 1 cm^3 0,75 mol. Natriumkarbonat zugesetzt wurde.

Tabelle 4.

100 cm^3 0,02 mol. K-K-Lösungen, die verschiedene Mengen NH_4Cl enthalten; + 1 cm^3 0,75 mol. Na_2CO_3; 5 cm^3 0,65 mol. $BaCl_2$.

Nr.	Prozent Karbaminat	
	theoretisch	gefunden
9a	96	99,4
10a	90	90,3
13a	96	96,7
14a	90	90,7

Der Grund dazu, dass die Karbaminatmenge sich immer als zu gross ergibt, liegt nur zu einem äusserst geringen Teil darin, dass das Volumen des gefällten Baryumkarbonats unberücksichtigt geblieben ist; auch eine etwaige Fällung von basischem Karbonat vermag das Verhältnis nicht zu erklären,

indem der Karbaminatprozentsatz um eben so viel zu gross ist, wenn die Lösung 90 oder 4 % Karbaminat enthält. Am wahrscheinlichsten ist es, dass das Filter, auf dem das Baryumkarbonat gesammelt und ausgewaschen wird, etwas Natriumhydroxyd absorbiert, und dass das Kohlendioxyd der Luft eine kleine Vermehrung der Baryumkarbonatmenge bewirkt haben kann; eine nennenswerte Arbeit ist jedoch nicht auf das Auffinden der Fehlerquelle eingesetzt worden, indem ich mich mit der Tatsache begnügt habe, dass die gefundenen Resultate zu hoch sind, wofür denn auch korrigiert wurde. Wenn man von den Versuchen absieht, in denen das Baryumchlorid keinen flockigen Niederschlag ergab, zeigen die Tabb. 1—4, dass die Karbaminatprozentzahl im Mittel um 1,7 zu hoch ist. Die gefundenen Prozentzahlen aller derjenigen kinetischen Versuche, bei denen die gesamte Karbonat-Karbaminatmolarität 0,02 beträgt, sind daher um 1,7 herabgesetzt worden.

Einige Kontrollversuche mit 0,05 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen zeigten, dass man auch ungefähr den richtigen Prozentsatz von Karbaminat fand. Die gefundenen Karbaminatprozentzahlen in den 0,05 mol. kinetischen Versuchen wurden nicht korrigiert.

Zuletzt wollen wir noch den Grund dazu besprechen, dass zur Fällung Baryumsalz und nicht Kalziumsalz angewandt wurde. Der Grund ist, dass Karbonate nicht momentan vollständig durch Kalziumsalze gefällt werden —, ein Umstand, der von E. Drechsel wahrgenommen worden ist[1]. Zur näheren Aufklärung dieses Verhältnisses führen wir folgende Versuche an, die alle mit Flüssigkeiten von 0° ausgeführt wurden.

Zu 80,6 cm^3 0,05 mol. Natriumkarbonat wurden 4,00 cm^3

[1] Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **16** (1877) 169.

1,016 mol. Kalziumazetat (81,3 cm^3 0,05 mol. Kalziumazetat entsprechend) gesetzt, wodurch ein voluminöser und auch unter dem Mikroskop anscheinend amorpher Niederschlag vom Kalziumkarbonat entstand. Dieser Niederschlag wurde augenblicklich (bei Zimmertemperatur) abzentrifugiert, und das klare Zentrifugat wurde abgegossen; fast sofort begann es, an der Wand des Glases einen moosartigen Belag von Kristallen auszuscheiden. Nachdem das Zentrifugat einige Tage lang in einer gut verschlossenen Flasche gestanden hatte, wurden die Kristalle ausgewaschen und ihre Menge durch Titration bestimmt; diese ergab, dass nur etwa 90 % des Kalziumkarbonats momentan gefällt worden waren, die übrigen etwa 10 % erst beim Stehenlassen des Zentrifugates.

Der Versuch wurde mit denselben Mengen Natriumkarbonat und Kalziumazetat wiederholt, die wie vorhin in einem mit einem schnelllaufenden mechanischen Rührapparat versehenen Leitungsvermögensgefäss zusammengemischt wurden; die Mischung wurde aber bei diesem Versuch länger umgerührt, indem das Leitungsvermögen derselben ab und zu gemessen und von Zeit zu Zeit kleine Proben entnommen und unter dem Mikroskop untersucht wurden. Das Resultat der Untersuchung befindet sich in Tab. 5.

Die Tabelle zeigt, dass der Niederschlag nach etwa 15 Min. kristallinisch zu werden anfängt, und dass das Leitungsvermögen, das sich etwa 20 Min. lang konstant erhalten hat, plötzlich abnimmt und nach wenigen Minuten (praktisch gesprochen) seinen Endwert erreicht. Nach 54 Min. — und wahrscheinlich nach viel kürzerer Zeit — war der ursprünglich voluminöse Niederschlag schwer und deutlich kristallinisch geworden, was mit blossem Auge leicht zu

Tabelle 5.

80,6 cm³ 0,05 mol. Na_2CO_3 + 4,00 cm³ 1,016 mol. $CaAc_2$.

Minuten nach der Vermischung	Spez. Leitungsvermögen in beliebiger Einheit	Aussehen des Niederschlags unter dem Mikroskop
1	1591	
4	....	anscheinend amorph
7	1591	
9	1588	
12	....	anscheinend amorph
16	1582	
17	....	wenige, grosse Kristalle
18	1588	
21	1525	
29	1514	
36	1510	
44	1508	
54	1508	

sehen war. Dann wurde das Kalziumkarbonat abzentrifugiert, und dies Zentrifugat ergab beim Stehenlassen keinerlei Niederschlag.

Die beiden obengenannten Versuche wurden mit einer Flüssigkeit wiederholt, die inbezug auf Ammoniak 0,1 n war, wodurch man im Reaktionsgemisch eine weit grössere und wohldefiniertere Hydroxylionenkonzentration erhielt; die Resultate waren aber ganz wie die obigen (ohne Ammoniak).

Drechsels und meine Versuche deuten auf die Existenz einer bei 0° unbeständigen amorphen Modifikation, die bedeutend löslicher ist als die gewöhnlichen Modifikationen von Kalziumkarbonat; die Zeit gestattete jedoch nicht, eine eingehendere Untersuchung hierüber anzustellen.

Analoge Versuche mit Natriumkarbonat und Baryum-

chlorid zeigten dagegen, dass die vollständige Fällung von Baryumkarbonat momentan stattfindet.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit.

Für jeden Versuch wurde 1 Liter der Lösung hergestellt. Davon wurden 9×100 cm^3 in Arzneiflaschen von 100 oder 125 cm^3, die zuvor im Thermostaten angebracht worden waren, hineinpipettiert, worauf die Flaschen gut mit Gummistöpseln geschlossen wurden. Wenn der Versuch bei 0° angestellt wurde, war die Pipette mit einem Mantel von Eiswassergemisch umgeben. In den Versuchen bei 0° ist weder das Volumen des Messkolbens noch das der Pipette für den Einfluss der Temperatur korrigiert worden. Die Versuche zerfallen in 2 grosse Gruppen, nämlich Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit und Versuche in reiner wässriger Lösung oder in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten. Jede dieser beiden Gruppen zerfällt wieder in 2 Untergruppen, nämlich Versuche bei 0° und Versuche bei 18°. Innerhalb jeder Untergruppe werden zuerst die 0,05 mol. Versuche angeführt, die in der Regel sowohl von der Karbaminatseite als von der Karbonatseite angestellt wurden, und sodann die 0,02 mol. Versuche, die nur von der Karbaminatseite angestellt wurden.

Wenn sowohl von der Karbaminat- als von der Karbonatseite Versuche angestellt wurden, sind die den zusammengehörenden Versuchen entsprechenden Tabellen durch dieselbe Zahl gekennzeichnet, und der Versuch von der Karbaminatseite ist dann durch Hinzufügung von a, der von der Karbonatseite durch b näher gekennzeichnet. Lei-

der sind einige der Versuche mit den 0,05 mol. Lösungen nicht zu Ende geführt worden, da ich die Zentrifuge, die ich mir damals geliehen hatte, nur während einer begrenzten Zeit zu meiner Verfügung hatte.

In den untenstehenden Tabellen bedeutet eine Überschrift wie z. B. »0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,15 n NaOH«, dass 0,05 Mol Karbaminat in 0,15 Mol Natriumhydroxyd und so viel Wasser gelöst wurden, dass das ganze 1 Liter ausmacht. Gleich nachdem das Karbaminat gelöst worden ist, ist die Flüssigkeit also nur 0,1 n inbezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,05 n inbezug auf Ammoniak; nachdem das gesamte Karbaminat zersetzt worden ist, ist die Flüssigkeit nur 0,05 n inbezug auf Natriumhydroxyd, aber zugleich 0,10 n inbezug auf Ammoniak.

In den Tabellen finden sich — ausser den analytischen Daten — die ausgerechneten Werte von entweder $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (für einen vollständig verlaufenden monomolekularen Prozess) oder $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ (für einen reversiblen Prozess, der von beiden Seiten monomolekular ist); diese Werte können nur als konstant oder einigermassen konstant bezeichnet werden, wenn die Lösung inbezug auf Natriumhydroxyd oder Ammoniak wohl definiert ist. Die konstanten Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ sind in k_1 und k_2 aufgelöst, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats bzw. des Karbonats. Behufs weiterer Orientierung in den Tabellen soll hier nur angeführt werden,

dass das Karbaminat in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit vollständig zersetzt wird,

dass sich in rein wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit ein Gleichgewicht zwischen

Karbaminat und Karbonat einstellt, und dass die Karbaminatprozentzahl in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge um so grösser ist, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält,

dass der Karbaminatprozentsatz im Gleichgewicht in analogen Lösungen bei 0° und 18° fast der gleiche ist,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit bedeutend abnimmt, je mehr Natriumhydroxyd die Lösung enthält,

dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit annährungsweise der Ammoniakmenge umgekehrt proportional gesetzt werden kann, wogegen für die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbonats, die doch auch durch Ammoniak bedeutend herabgesetzt wird, keine so einfache Proportionalität gilt,

dass das Karbaminat in einer ammoniumchlorid-ammoniakhaltigen Flüssigkeit viel schneller zersetzt wird als in einer natriumhydroxydhaltigen, wenn die Normalität von Ammoniak und Natriumhydroxyd die gleiche ist,

dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit gleichen Lösungsmitteln bei 18° gut 20 mal so gross sind wie bei 0°, gleichgültig, ob das Lösungsmittel Natriumhydroxyd oder Ammoniumchlorid-Ammoniak ist.

Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

Versuche bei 0°.

Tabelle 6.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$
48,4	89,6	0,000985
80,4	83,9	0,000948
119	77,6	0,000924
260	54,6	0,001009
558	23,3	0,001134
∞	0[1]	

Mittel: 0,00100

[1] Der Versuch wurde nicht zu Ende geführt; der später berechnete Wert von $\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$ zeigt aber, dass die Zersetzung eine vollständige geworden sein würde.

Versuche bei 18°.

Tabelle 7a.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$
1,05	94,3	0,0243
3,50	82,7	0,0236
9,50	58,5	0,0245
19,9	29,4	0,0267
52,8	2,3	0,0310
100,1	0	

Mittel: 0,0260

Tabelle 7b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 0,15 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat gebildet
5	0
48	0
312	0

Tabelle 8.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 1 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
29,0	90,8	0,00145
92,7	69,4	0,00171
245	37,8	0,00172
389	22,3	0,00168
576	11,1	0,00166
∞	0	

Mittel: 0,00164

Tabelle 9.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NaOH.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,65	89,0	0,0307
3,18	80,7	0,0293
5,52	69,4	0,0287
9,40	53,7	0,0287
13,15	41,0	0,0294
24,4	18,3	0,0302
37,9	6,2	0,0319
127,6	0	

Mittel: 0,0299

Tabelle 10.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NaOH + 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$
1,67	91,8	0,0223
2,97	85,8	0,0224
5,42	75,5	0,0225
8,63	63,9	0,0225
12,40	52,3	0,0227
23,75	28,4	0,0230
36,8	13,2	0,0239
127	0	

Mittel: 0,0228

Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten.

Versuche bei 0°.

Tabelle 11a.
0,05 mol. NH_2COONH_4 in Wasser.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,35	71,9	0,452
0,70	61,3	0,339
1,82	42,8	0,232
2,88	32,9	0,197
7,05	16,7	0,146
51	8,3	0,05
122	8,1	
408	8,1	

Tabelle 11b.
0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in Wasser.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,5	1,0	0,120
3,32	4,4	0,104
7,32	5,9	0,078
25,5	7,1	0,035

Tabelle 12a.
0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,50 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,053	88,7	1,12
0,125	81,8	0,80
0,250	75,0	0,58
0,40	66,9	0,51
0,75	55,6	0,40
2,4	31,5	0,27
6,0	17,3	0,20
11,9	12,5	0,17
34	11,6	

Tabelle 12b.
0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 0,50 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,17	2,1	[0,52]
0,50	3,1	0,27
1,18	4,5	0,18
2,27	7,5	0,20
7,35	10,9	0,17
30,4	11,7	
168	11,6	

Tabelle 13.
0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,071	86,7	0,98
0,217	78,4	0,55
0,421	69,3	0,43
0,717	60,4	0,35
1,30	48,6	0,28
2,72	33,7	0,22
5,63	20,5	0,17
21,05	10,3	
79,4	10,3	

Tabelle 14a.
0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,17	92,4	0,0347
4,73	76,3	0,0299
8,78	62,4	0,0287
20,9	37,5	0,0273
32,3	26,8	0,0261
49,2	20,2	0,0245
96	16,2	
168	15,7	
462	15,7	

Mittel: 0,0300

$k_1 = 0{,}026$; $k_2 = 0{,}0044$

Tabelle 14b.
0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,63	1,1	[0,0562]
3,07	2,4	0,0254
7,00	4,8	0,0248
11,63	6,5	0,0219
23,7	10,2	0,0219
51,9	13,2	0,0198
98,9	13,6	
169	13,4	

Tabelle 15a.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,83	92,5	0,0527
3,53	76,1	0,0450
10,65	49,1	0,0425
21,9	32,3	0,0401
51,2	23,5	
100,4	22,1	

Mittel: 0,044

$k_1 = 0{,}0343$; $k_2 = 0{,}0097$

Tabelle 15b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 0,5 n NH_4Cl + 0,1 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5	7,5	0,0362
0,5	10,2	0,0283
20,7	17,8	0,0348
49,8	21,9	
99,2	21,9	

Tabelle 16a.

0,05 mol. NH_2COONH_4
in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
20,0	49,4	0,0273
27,4	40,7	0,0289
44,7	33,4	0,0276
79,2	31,3	0,0194
147	29,4	

Mittel: 0,0280

$k_1 = 0{,}0188$; $k_2 = 0{,}0082$

Tabelle 16b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$
in 1,0 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,63	6,1	0,0221
18,9	18,2	0,0224
26,1	22,0	0,0234
43,3	26,2	0,0229
77,6	30,2	
145,8	29,0	

Tabelle 17a.

0,05 mol. NH_2COONH_4 in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka^1}{Ka-(1+K)x}$
8,63	94,3	0,00526
26,9	83,2	0,00559
54,1	71,6	0,00547
103,5	58,5	0,00537
240	45,8	0,00521

Mittel: 0,00542

$k_1 = 0{,}0031$; $k_2 = 0{,}0023$

[1] $K = \frac{57{,}5}{42{,}5}$ gesetzt.

Tabelle 17b.

0,05 mol. $(NH_4)_2CO_3$ in 0,5 n NH_4Cl + 1,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat gebildet	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka^2}{Ka-(1+K)x}$
5,72	2,7	0,00498
23,7	10,2	0,00502
50,8	18,6	0,00492
100,2	30,2	0,00536
236	39,0	0,00459

[2] $K = \frac{42{,}5}{57{,}5}$ gesetzt.

Tabelle 18.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,137	72,9	1,06
0,326	60,3	0,72
0,663	45,7	0,55
1,28	31,4	0,43
2,32	19,8	0,34
5,87	7,4	0,26
11,6	5,3	0,19
72	4,7	
168	4,5	

Tabelle 19.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,0625	77,1	1,93
0,146	68,1	1,23
0,333	55,3	0,84
0,683	40,1	0,64
1,42	24,6	0,49
3,00	12,9	0,37
6,85	6,1	0,32
67,4	5,6	
152	5,4	

Tabelle 20.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,12	89,7	[0,0468]
1,82	82,1	0,0525
3,98	65,9	0,0515
7,63	48,0	0,0486
17,88	21,7	0,0485
42,9	10,3	
92,5	9,4	
153	9,4	

Mittel: 0,0503

$k_1 = 0{,}0456$; $k_2 = 0{,}0047$

Tabelle 21.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_4Cl + 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,333	[96,8]	[0,0489]
0,917	89,2	0,0626
1,88	79,9	0,0605
6,55	50,1	0,0562
21,16	19,2	0,0533
31,0	14,7	0,0529
51,7	12,8	
95,2	12,5	
196,6	12,8	

Mittel: 0,0580

$k_1 = 0{,}0506$; $k_2 = 0{,}0074$

Tabelle 22.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,05 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,37	85,0	[0,0615]
3,11	65,9	0,0717
5,11	52,4	0,0699
8,11	38,7	0,0686
19,57	19,2	0,0672
47	15,1	
149	15,2	

Mittel: 0,0694

$k_1 = 0{,}0589$; $k_2 = 0{,}0105$

Tabelle 23.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,20	87,4	0,0332
3,95	79,5	0,0319
8,47	62,6	0,0315
22,6	34,6	0,0312
32,4	26,6	0,0309
53,6	20,4	0,0304
96,8	18,8	
240	18,5	

Mittel: 0,0315

$k_1 = 0{,}0257$; $k_2 = 0{,}0058$

Tabelle 24.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,85	82,7	0,0374
4,43	75,4	0,0364
5,83	68,9	0,0371
10,25	54,6	0,0360
21,8	32,0	0,0387
49,2	21,8	0,0371
152	20,5	
242	20,7	

Mittel: 0,0371

$k_1 = 0{,}0295$; $k_2 = 0{,}0076$

Tabelle 25.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,28	88,1	0,0165
8,15	80,3	0,0152
11,1	74,3	0,0154
21,3	57,7	0,0155
36,1	42,6	0,0155
70,2	27,1	0,0157
169	20,7	
336	20,9	

Mittel: 0,0155

$k_1 = 0{,}0123$; $k_2 = 0{,}0032$

Tabelle 26.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
2,72	91,0	[0,0200]
5,55	84,6	0,0176
9,53	75,5	0,0176
20,05	57,9	0,0173
35,0	43,0	0,0170
68,9	28,6	0,0172
168	23,6	
334	23,7	

Mittel: 0,0174

$k_1 = 0{,}0133$; $k_2 = 0{,}0041$

Tabelle 27.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
4,30	87,8	0,0184
6,13	82,6	0,0192
10,6	73,2	0,0187
24,3	52,2	0,0189
34,1	43,4	0,0188
55,1	33,4	0,0189
98,6	28,1	
290	26,7	

Mittel: 0,0188

$k_1 = 0{,}0138$; $k_2 = 0{,}0050$

Tabelle 28.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,40 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,98	92,1	[0,0256]
4,18	85,7	0,0232
7,88	75,6	0,0230
18,75	55,8	0,0224
33,5	41,3	0,0224
67,5	30,5	0,0233
166	28,7	
322	28,4	

Mittel: 0,0229

$k_1 = 0{,}0163$; $k_2 = 0{,}0066$

Tabelle 29.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
8,95	89,1	0,00683
9,13	87,9	0,00750
20,4	77,2	0,00684
30,1	67,9	0,00707
70,9	43,0	0,00712
154,7	23,6	0,00715
287	17,8	0,00725
454	17,1	

Mittel: 0,0071

$k_1 = 0{,}0059$; $k_2 = 0{,}0012$

Tabelle 30.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,40 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
8,33	87,9	0,0102
11,78	83,8	0,0100
23,8	71,4	0,0099
50,8	53,2	0,0099
109,6	37,5	0,0098
193	32,9	
303	31,7	
600	32,0	

Mittel: 0,0099

$k_1 = 0{,}0067$; $k_2 = 0{,}0032$

Versuche bei 18°.

Tabelle 31.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,10 n NH_4Cl + 0,10 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,125	83,2	0,786
0,267	69,8	0,735
0,504	53,6	0,706
1,000	33,9	0,691
2,23	19,6	[0,674]
6,87	16,8	
20,9	17,0	
54,5	17,0	

Mittel: 0,730

$k_1 = 0{,}606$; $k_2 = 0{,}124$

Tabelle 32.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,20 n NH_4Cl + 0,20 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
0,183	86,7	0,467
0,350	77,4	0,448
0,683	63,4	0,429
1,35	45,7	0,419
2,70	31,5	0,403
5,65	26,1	[0,358]
19,7	25,2	
53,4	25,5	

Mittel: 0,430

$k_1 = 0{,}321$; $k_2 = 0{,}109$

Tabelle 33.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 4,0 n NH_3.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
1,70	96,0	0,0204
4,30	89,9	0,0216
7,48	83,0	0,0228
11,83	75,8	0,0213
25,0	61,9	0,0226
69,2	48,9	0,0233
143	47,6	
189	47,6	

Mittel: 0,0220

$k_1 = 0{,}0115$; $k_2 = 0{,}0105$

Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung.

Um die Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat, die in saurer Flüssigkeit unternommen wurden und in dem nächsten Abschnitt eingehender besprochen werden sollen, leichter deuten zu können, wird es zweckmässig sein, zu beachten, was geschieht, wenn Kohlendioxyd mit Ammoniakwasser zusammentrifft. Es soll hier erstens besprochen werden, was geschieht, wenn gasförmiges Kohlendioxyd in Ammoniakwasser eingeleitet wird, und zweitens, was geschieht, wenn kohlendioxydhaltiges Wasser mit Ammoniakwasser gemischt wird.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

Drechsel schreibt[1]: »Vermischt man eine Chlorcalciumlösung mit wässrigem Ammoniak und leitet Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs nicht im geringsten, scheidet aber beim Erwärmen reichliche Mengen von kohlensaurem Kalk aus ..... Aus diesen Versuchen geht ganz unzweifelhaft hervor, dass sich beim Zusammentreffen von Kohlensäure und Ammoniak auch in wässriger Lösung immer Carbaminsäure bildet«. — Zunächst zum Vergleich mit den Versuchen über kohlendioxydhaltiges Wasser wollen wir hier noch 3 Versuche erwähnen, die bei 0° und in einer etwas anderen Weise als Drechsels Versuche ausgeführt wurden, und die nichts Neues bringen.

Eine trockne 500 cm^3-Flasche mit Glasstöpsel wurde mit Kohlendioxyd gefüllt und dann auf 0° abgekühlt; in die Flasche wurden sodann 130 cm^3 15,5 n Ammoniakwasser gegossen, der Stöpsel wurde aufgesetzt, und die Flasche ge-

[1] Journ. f. prakt. Chemie, N. F., **16** (1877) 182.

schüttelt. In 25 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit wurde die gesamte Kohlendioxydmenge in der gewöhnlichen Weise mittels Baryumchlorid bestimmt, und zu 100 cm^3 der Reaktionsflüssigkeit sofort ein wenig Baryumchlorid zugesetzt; es entstand nur eine ganz geringe Trübung, die sich fast sofort in ein wenig lockere Flocken zusammenballte; letztere wurden möglichst schnell abfiltriert und ausgewaschen, erst mit kaltem Ammoniakwasser und dann mit baryumchloridhaltigem Wasser, worauf die Baryumkarbonatmenge durch Titration bestimmt wurde. Es wurde noch ein ähnlicher Versuch ausgeführt; nur wurden hier 250 cm^3 7,75 n Ammoniakwasser angewandt. Die Resultate sind in Tab. 34 angeführt.

Tabelle 34.

Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser.

Nr.	Ammoniakwasser	Der gesamten CO_2-Menge in 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	Den $BaCO_3$-Flocken aus 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	Zu Karbonat gewordene Prozent CO_2
1	130 cm^3 15,5 n	293,6	0,40	0,14
2	250 — 7,75 n	155,6	0,52	0,33

Aus der Tabelle sieht man, dass nur wenige Promille der gesamten Kohlendioxydmenge zu Karbonat geworden sind, während der Rest Karbaminat geworden sein muss. Zur Feststellung der Genauigkeit der Analysenmethode wurde folgender Kontrollversuch angestellt: In eine 500 cm^3-Flasche wurden 0,4 cm^3 0,1 n Natriumkarbonat und sodann 130 cm^3 15,5 n Ammoniakwasser getan, worauf zu 100 cm^3 Reaktionsflüssigkeit Baryumchlorid gesetzt wurde; das ergab viel mehr Flocken als bei Versuch 1, und sie

verbrauchten 0,7 cm³ 0,1 n Salzsäure; theoretisch sollten sie $0{,}4 \cdot \frac{100}{130} = 0{,}3$ cm³ verbrauchen, dass heisst, dass 0,4 cm³ zu viel verbraucht worden ist. Wenn der Titration in den Versuchen 1 und 2 ein ähnlicher Fehler anhaftet, so ist die Karbonatmenge als etwa 10mal kleiner anzusetzen als in der Tabelle angegeben.

In einem 3. Versuch mit 150 cm³ Kohlendioxyd und 50 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser ergab die Reaktionsflüssigkeit, die im voraus mit 100 cm³ Wasser verdünnt worden war, bei Zusatz von Baryumchlorid überhaupt keine Trübung.

Inwiefern das wenige Karbonat, das in den beiden Versuchen gefunden wurde, etwas Tatsächliches darstellt oder nicht, darauf werde ich hier nicht näher eingehen, da die Versuche nicht mit allen möglichen Sicherheitsmassregeln ausgeführt worden sind. Es möge genügen, dass wir hier bestätigt finden, dass gasförmiges Kohlendioxyd mit konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen ausschliesslich — möglicherweise ausschliesslich — Karbaminat bildet.

Wenn das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird eine mit Sicherheit nachweisbare Karbonatmenge gebildet. Kohlendioxyd, das mit 50 cm³ 0,16 n Salzsäure äquivalent war, wurde in gewöhnlicher Weise von 50 cm³ 0,24 n Ammoniakwasser aufgesaugt, und ½ Min. nachdem das Kohlendioxyd mit dem Ammoniakwasser in Berührung gekommen war, wurde die Lösung mit 50 cm³ 7,75 n Ammoniak stabilisiert. Es ergaben sich 2,4 % Karbonat.

Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser.

In Erlenmeyerkolben von 500 cm³ wurden je 100 cm³ etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser getan, worauf in allen Ver-

suchen bei gleichzeitigem Schwenken des Kolbens je 50 cm^3 Ammoniakwasser (verschiedener Konzentration) zugesetzt wurden. Darauf wurde die Reaktionsflüssigkeit wie oben analysiert; als Baryumchlorid zugesetzt wurde, wurde die Flüssigkeit viel trüber und flockiger als in den Versuchen mit gasförmigem Kohlendioxyd, was auch durch die in Tab. 35 angeführten Titrationsresultate bestätigt wird. Die Versuche fanden bei 0° statt.

Tabelle 35.

50 cm^3 etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm^3 Ammoniakwasser.

Nr.	50 cm^3 Ammoniak-wasser	Als $BaCO_3$ gefällte Prozent der gesamten Kohlendioxyd-menge
1	15,5 n	2,57
2	7,75-	2,96
3	3,88-	2,86

Aus der Tabelle 35 geht hervor, dass Kohlendioxydwasser mit konzentriertem Ammoniakwasser viel mehr Karbonat ergibt als gasförmiges Kohlendioxyd. — Wenn das Ammoniakwasser sehr verdünnt ist, wird, wie bei gasförmigem Kohlendioxyd, etwas mehr Karbonat gebildet. — 50 cm^3 etwa 0,04 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit 50 cm^3 0,24 n Ammoniakwasser gemischt; die Reaktionsflüssigkeit wurde $^1/_2$ Min. nach der Zusammenmischung mit 50 cm^3 7,75 n Ammoniakwasser stabilisiert, und die Titration ergab, dass 5,6 % als Karbonat gefällt worden waren. Diese Vermehrung der Karbonatmenge kann nicht von der Zersetzung des Karbaminats während der vor der Stabilisierung verstreichenden halben Minute herrühren, denn die Zersetzungsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser

— das $(0{,}24 - 2 \cdot 0{,}04) = 0{,}16$ n ist — ist verhältnismässig sehr klein.

Es wurden noch 2 Versuche, auch bei 0°, ausgeführt, bei denen eine grössere Konzentration des Kohlendioxydwassers, ein kräftiges Rühren während des Zusammenmischens und allmählicher Zusatz des Kohlendioxydwassers angestrebt wurden. Ausserdem wurde die Hydroxylionenkonzentration des Ammoniakwassers in dem einen Versuch durch ein wenig Ammoniumchlorid vermindert. In einem breiten Zylinderglas wurden bei dem einen Versuch 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser, in dem andern Versuch 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser, das 0,5 g Ammoniumchlorid enthielt, angebracht. Das Ammoniakwasser wurde mittels eines mechanischen Rührapparats in sehr starke Bewegung versetzt, worauf man aus einer Pipette 100 cm³ 0,072 mol. Kohlendioxydwasser in das Ammoniakwasser hinablaufen liess. In 25 cm³ wurde die gesamte Kohlendioxydmenge und in 150 cm³ die Karbonatmenge bestimmt. Die Resultate sind in Tab. 36 angeführt; der Karbonatprozentsatz ist etwas kleiner als in Tab. 35.

Tabelle 36.

100 cm³ 0,072 mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm³ 15,5 n Ammoniakwasser.

Nr.	g NH_4Cl im Ammoniakwasser	Als $BaCO_3$ gefällte Prozent der gesamten Kohlendioxydmenge
1	0	1,66
2	0,5	1,32

Wovon rühren nun die 1,3—3 % Karbonat her, die man mit konzentriertem Ammoniakwasser erhält? Am

wahrscheinlichsten ist es, dass die gesamte Kohlensäure (H_2CO_3) und das Bikarbonation, die ursprünglich im Kohlendioxydwasser vorhanden waren, als Baryumkarbonat gefällt worden sind, während das gesamte Kohlendioxyd (CO_2) zu Karbaminat geworden ist. Dass diese Annahme richtig — jedenfalls einigermassen richtig ist, wird durch die von Thiel & Strohecker[1] in ganz anderer Weise gewonnenen Resultate unterstützt. Sie bestimmen die maximale Menge Natriumhydroxyd oder Ammoniak, die momentan (d. h. vor dem Verlauf von 0,4 Sek.) von Kohlendioxydwasser neutralisiert werden kann, und die verbrauchte Anzahl von Mol Natriumhydroxyd oder Ammoniak wird als ein Maximalwert der im Kohlendioxydwasser vorhandenen Anzahl von Mol Kohlensäure ($H_2CO_3 + HCO_3^-$) betrachtet. Sie finden, dass 250 cm^3 0,00812 mol. Kohlendioxydwasser bei 4° 0,25 cm^3 0,1 n Natriumhydroxyd oder 0,135 cm^3 0,1 n Ammoniak erfordern; als Indikator benutzen sie Phenoltetrachlorphtalein. Der Natriumhydroxydversuch ergibt einen Hydratationsprozentsatz von 1,23, der Ammoniakversuch einen solchen von 0,67. Diese Werte sind jedenfalls von einer ähnlichen Grösse wie die meinigen; aber der Unterschied zwischen ersteren und letzteren ist tatsächlich etwas grösser, als sich aus einem blossen Vergleich der Zahlen ergibt; denn meine Hydratationsprozentsätze rühren von 5—10 mal so konzentriertem Kohlendioxydwasser her. Je stärker das Kohlendioxydwasser ist, eines um so viel geringeren Hydratationsprozentsatzes muss man nämlich gewärtig sein; das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd ist allerdings als unabhängig von der Konzentration zu betrachten, aber bei zunehmender Konzentration nimmt der Ionisationsgrad

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. 47 (1914) 945.

der Kohlensäure ab, das heisst, dass der prozentische Gehalt an Bikarbonation vermindert wird.

Man muss hoffen, dass weitere Versuche eine Übereinstimmung zwischen Thiels & Strohleckers und meinen Hydratationsprozentsätzen zustande bringen und einige zuverlässige Werte ergeben werden, so dass man daraus ein Material erhält zur Berechnung eines wirklich brauchbaren Wertes der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure: $\frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$; die gewöhnlich benutzte Ionisationskonstante stellt ja kein Mass der Stärke der Kohlensäure dar, da diese Konstante aus $\frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$ berechnet ist. Es ist nämlich leicht, die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure zu berechnen, wenn man in einer Kohlendioxydlösung den Hydratationsprozentsatz, der ein Mass der Summe von $[H_2CO_3]$ und $[HCO_3^-]$ darstellt, und das Leitungsvermögen kennt, das ein Mass für $[HCO_3^-]$ und für $[H^+]$ darstellt.

Um von der Grösse der wahren Ionisationskonstante einen Begriff zu geben, soll angeführt werden, dass Thiel & Strohecker dieselbe aus ihrem Ammoniakversuch zu 5×10^{-4} berechnet haben; sie haben indessen bei der Berechnung einen unrichtigen Wert von $\frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3 + CO_2]}$ benutzt; die Ionisationskonstante ist daher wieder berechnet worden, und zwar zu $2 \cdot 10^{-4}$ (bei 4°); ausserdem erhält man aus ihrem Natriumhydroxydversuch den Wert $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ (bei 4°), während meine eigenen Versuche aus den Tabb. 35 und 36 $1 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{,}7 \cdot 10^{-5}$ ergeben (die dazu benutzten Hydratationsprozentsätze betragen 2,5 bzw. 1,5). Ausserdem hat Lotte Pusch[1] nach einer Reststrommethode den Wert $7{,}42 \cdot 10^{-4}$ bei 0° erhalten.

[1] Zeitschr. f. Elektrochemie. **22** (1916) 206.

Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüssigkeit.

Der allererste Versuch in saurer Flüssigkeit wurde angestellt, indem Ammoniumkarbaminat in einer Azetat-Essigsäurelösung von 0° gelöst wurde. Von dieser Lösung wurden ab und zu 100 cm^3 abpipettiert, die man in 30 cm^3 1 n Natriumhydroxyd hinablaufen liess, worauf die Lösung in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert wurde. Nach 4, 8, 16, 25, 40 und 140 Min. ergaben sich bzw. 19.7, 18.3, 16.3, 17.6, 16.2 und 22.2 % Karbaminat. Dies Resultat war überraschend; man hatte allerdings erwartet, dass die Zersetzung sehr schnell vonstatten gehen würde; dass sie aber nicht eine vollständige sein sollte, schien unglaublich. Woher kamen denn diese fortwährend vorkommenden etwa 20 %? Nach dem im vorigen Abschnitt Besprochenen ist es am wahrscheinlichsten, dass das Karbaminat in dem Augenblick gebildet worden war, in dem die saure Flüssigkeit in das Natriumhydroxyd hinablief; denn dadurch wird Ammoniak befreit, und das Kohlendioxyd war ja bereits in der Lösung anwesend; der Grund dazu, dass man nur 20 % Karbaminat fand, musste wohl sein, dass das Natriumhydroxyd sich des meisten Kohlendioxyds bemächtigte. Dass diese Annahme zutrifft, wird aus den folgenden Versuchen hervorgehen, die alle bei 0° ausgeführt wurden.

Zu einer Lösung von Ammoniumchlorid in Azetat-Essigsäure wurde Natriumkarbonat gesetzt, wodurch die Normalität der freien Essigsäure bis auf 0,1 vermindert wurde; bei einer solchen Herstellungsweise der Lösung ist es kaum denkbar, dass sich Karbaminat bilden kann. Eine Minute nachdem das Natriumkarbonat zugesetzt worden war, wurden 100 cm^3 Lösung in 30 cm^3 1 n Natrium-

hydroxyd hinabpipettiert, und die Analyse ergab 14,5 % Karbaminat. In einem analogen Versuch wurde das Natriumhydroxyd in die saure Lösung hinabgegossen; es ergaben sich 26,8 % Karbaminat — also Karbaminatprozentsätze ähnlicher Grösse wie in dem Versuch mit Karbaminat. Ammoniumkarbaminat wird also von Azetat-Essigsäure im Laufe von höchstens 4 Min. zersetzt.

Um tiefer in die Frage einzudringen, war es notwendig, die Versuchstechnik in einer solchen Weise zu ändern, dass die Wirkung der Säure nach wenigen Sekunden gemessen werden könne; brauchbare Resultate würde man daher nicht erhalten können, wenn man das Karbaminat direkt in der Säure lösen würde. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe wurde daher eine einigermassen stabile Lösung von Ammoniumkarbonat oder -karbaminat hergestellt, indem das Salz in Natriumhydroxyd von angemessener Stärke gelöst wurde. Zu 50 cm^3 einer solchen Lösung wurden 50 cm^3 Säure gesetzt, und nach Verlauf der erwünschten Zeit wurde ferner so viel Natriumhydroxyd zugesetzt, dass die Lösung so stabil war, dass sie in gewöhnlicher Weise auf Karbaminat analysiert werden konnte. Wenn man dann in zwei Versuchen, die in ganz derselben Weise, nur mit einem angemessenen Unterschied der Einwirkungsdauer der Säure, ausgeführt wurden, denselben kleinen Karbaminatprozentsatz findet, schliesst man, dass die Zersetzung des Karbaminats vollendet sein muss; erhält man dann ausserdem durch ganz analoge Versuche von der Karbonatseite denselben Karbaminatprozentsatz, wird die Berechtigung dieses Schlusses noch wahrscheinlicher sein.

Wenn die Zeit, in der man die Säure wirken liess, 10 Sek. oder weniger betrug, fand die Zusammenmischung in

der Regel in einem breiten Zylinderglas mittels eines schnelllaufenden Rührapparats statt, durch den die Mischung in weniger als 1 Sek. verwirklicht wurde; betrug die Zeit über 10 Sek., fand die Zusammenmischung in der Regel in einem Erlenmeyerkolben statt, der kräftig mit der Hand geschwenkt wurde. Während der Säureeinwirkung ist in allen Versuchen selbstverständlich etwas Kohlendioxyd entwichen; die Grösse dieses Verlustes wurde in der Regel durch Analyse bestimmt, und war der Verlust gross, wurde bei der Berechnung des Karbaminatprozentsatzes darauf Rücksicht genommen. Die Zeiten wurden an einem Metronom gemessen, und ein Fehler von $^1/_2$ Sek. bezeichnet wahrscheinlich das Maximum. Sämtliche Versuche wurden bei 0° ausgeführt.

Die Versuche, die wir nun beschreiben werden, zeigen, dass Ammoniumkarbaminat von Säure — auch von Azetat-Essigsäure — im Laufe von weniger als 1 Sek. vollständig zersetzt wird.

Zuvörderst soll hier eine Versuchsreihe besprochen werden, welche zeigt, dass um so viel weniger Karbaminat gebildet wird, je grösser die zu der angesäuerten Flüssigkeit gesetzte Natriumhydroxydmenge ist; es ist daher von grosser Wichtigkeit, in Versuchsreihen, die verglichen werden sollen, dieselbe Menge Natriumhydroxyd anzuwenden. Zu 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumkarbonat in 0,15 n Natriumhydroxyd (die Lösung wurde hergestellt aus 150 cm^3 1 n NaOH, 100 cm^3 1 mol. Na_2CO_3 und 100 cm^3 2 mol. NH_4Cl, worauf mit Wasser bis zu 1 Liter angefüllt wurde) wurden 50 cm^3 Salzsäure gesetzt, aus 18 cm^3 1 n Salzsäure + 32 cm^3 Wasser hergestellt. Die 50 cm^3 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Ammoniumkarbonat gelöst ist, verbrauchen 7,5 cm^3 1 n Salzsäure; es bleiben also 10,5 cm^3

1 n Salzsäure (≈ 50 cm³ 0,21 n Salzsäure) für das Ammoniumkarbonat übrig. Übersichtshalber bezeichnen wir diesen Versuch als »50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n Salzsäure«; ähnliches wird bei allen übrigen Versuchen stattfinden. Als die Säure 4 Sek. eingewirkt hatte, wurden verschiedene Mengen Natriumhydroxyd, von 11 cm³ 1 n bis zu 20 cm³ 4 n, zugesetzt. Die Resultate sind in Tab. 37 angeführt.

Tabelle 37.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n HCl; 4 Sek.; darauf verschiedene Mengen NaOH.

Nr.	Die im ganzen zugesetzte Menge Natriumhydroxyd	Die Normalität von freiem NaOH nach der Vermischung	% Karbaminat
1	11 cm³ 1 n NaOH	ca. 0,005[1]	57
2	15 — — —	- 0,05[1]	48
3	20 — — —	- 0,10	36
4	15 cm³ 2 n NaOH	- 0,20	22
5	20 — — —	- 0,30	19
6	15 cm³ 4 n NaOH	- 0,50	19
7	20 — — —	- 0,70	15

[1] Diese Lösungen wurden — der Analyse wegen — ½ Min. später mit ein wenig mehr Natriumhydroxyd stabilisiert, so dass dessen Normalität etwa 0,1 betrug.

Die folgende Versuchsreihe, s. Tab. 38, zeigt, wie konstant der Karbaminatprozentsatz voraussichtlich werden kann, wenn in allen Versuchen dieselbe Menge Natriumhydroxyd — hier 35 cm³ 1 n — angewandt wird.

Es wurde mit Ammoniumkarbaminat eine Versuchsreihe ausgeführt, die der in Tab. 38 angeführten ganz analog ist. Die Resultate finden sich in Tab. 39; man sieht, dass man hier auch denselben konstanten Karbaminatprozentsatz erhält, woraus sich ergibt, dass das Karbami-

Tabelle 38.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	25
2	6	23
3	12	20
4	18	21
5	36	19

Tabelle 39.

50 cm³ 0,1 mol. NH_2COONH_4 + 50 cm³ 0,21 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 35 cm³ 1 n NaOH.

Nr.	Sekunden	% Karbaminat
1	3	24
2	6	25
3	12	22
4	18	27
5	36	20

nat im Laufe von höchstens 3 Sek. vollständig zersetzt worden ist.

Die folgende Versuchsreihe wurde ausgeführt, zuvörderst um inbetreff der Zeit und Wasserstoffionenkonzentration noch weiter herabzukommen, aber auch in der Hoffnung, einige Aufschlüsse darüber zu gewinnen, ob bei der Zersetzung des Karbaminats Kohlendioxyd oder Kohlensäure gebildet wird. Da Versuche, die wir in einem andern Abschnitt berühren werden, gezeigt hatten, dass die Kohlensäure, die sich momentan bilden muss, wenn eine Natriumkarbonatlösung mit Salzsäure neutralisiert wird, im Laufe von 1 Sek. vollständig oder praktisch gesprochen vollstän-

dig anhydriert wird, wenn auch nur ein ganz geringer Überschuss von Säure anwesend ist, lag es auch aus dem Grunde nahe, zur Azetat-Essigsäure seine Zuflucht zu nehmen. Die Zersetzung des Karbaminats wird in der gewöhnlichen Weise mittels des konstanten Karbaminatprozentsatzes bestimmt, der sich in der mit Natriumhydroxyd übersättigten Reaktionsflüssigkeit ergibt. Die Frage nach den Reaktionsprodukten — Kohlensäure oder Kohlendioxyd — müsste möglicherweise entschieden werden können durch Zusatz von Ammoniakwasser zu der sauren Reaktionsflüssigkeit, wodurch das Kohlendioxyd Karbaminat und die Kohlensäure und das Bikarbonation wahrscheinlich Karbonat bilden würden. Zu 50 cm^3 0,1 mol. Ammoniumkarbaminat in 0,15 n Natriumhydroxyd wurden 50 cm^3 Azetat-Essigsäure (0,5 n inbezug auf Essigsäure und 0,5 n inbezug auf Natriumazetat) gesetzt. Die 50 cm^3 0,15 n Natriumhydroxyd, in denen das Karbaminat gelöst ist, bewirken, dass das Verhältnis $\frac{\text{Essigsäure}}{\text{Azetat}}$ im Momente des Vermischens auf 17,5/32,5 vermindert wird, und wenn alles Karbaminat zersetzt worden ist, ist das Verhältnis ferner bis auf 7,5/42,5 vermindert worden; die Wasserstoffionenkonzentration liegt also bei 10^{-5}, indem die Ionisationskonstante der Essigsäure $= 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ ist. Wenn die Säure die erwünschte Zeit eingewirkt hatte, wurden in jedem 2. Versuch 20 cm^3 2 n Natriumhydroxyd und in den übrigen Versuchen 20 cm^3 2 n Ammoniak zugesetzt, worauf der Karbaminatprozentsatz in der gewöhnlichen Weise bestimmt wurde. Die Resultate sind in Tab. 40 angeführt.

Tab. 41 enthält eine ganz analoge Versuchsreihe mit Ammoniumkarbonat.

Aus dem konstanten Karbaminatprozentsatz in den Natriumhydroxydversuchen von Tab. 40 geht hervor, dass die

Tabelle 40.

0,1 mol. NH_2COONH_4 + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten, darauf abwechselnd NaOH und NH_3.

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	18	89
2	20	86
3	18	82
10	16	87

Tabelle 41.

0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf abwechselnd NaOH und NH_3.

Sekunden	% Karbaminat mit	
	NaOH	NH_3
1	3	7
3	4	14
10	..	37
18	11	51
60	16	81
180	..	82

Zersetzung des Ammoniumkarbaminats auch bei einem Werte von p_H von etwa 5 in weniger als 1 Sek. vonstatten geht; und aus den Ammoniakversuchen der Tab. 40, die unter Berücksichtigung von Kohlendioxydverlust, worauf-hin nicht korregiert worden ist, bis gegen 100 % Karbaminat ergeben, ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Reaktionsprodukt Kohlendioxyd ist. Dass dies tatsächlich der Fall ist, ergibt sich deutlich aus einem Vergleich mit Tab. 41, wo der Karbaminatprozentsatz sowohl in den Natriumhydroxyd- als in den Ammoniakversuchen anfangs fast Null ist, aber allmählich zunimmt und im Laufe von etwa 1 Min. dieselben Werte erreicht wie in Tab. 40; dies lässt sich kaum in anderer Weise deuten, als dass sich bei der Neutralisation des Ammoniumkarbonats primär Kohlensäure bildet, die dann im Laufe von etwa 1 Min. anhydriert wird. Da man von der wahren Ionisationskonstante der Kohlensäure nur weiss, dass sie bei 10^{-4} — 10^{-5} liegt, und da die Wasserstoffionenkonzentration der Azetat-Essigsäure eine ähnliche Grösse hat, lässt sich nicht sagen, wie viel in einem gegebenen

Augenblick als unionisierte Kohlensäure und als Bikarbonation vorhanden ist.

Die Tabb. 42 und 43 veranschaulichen ganz analoge Versuchsreihen, eine mit Ammoniumkarbaminat, eine andere mit Ammoniumkarbonat, wozu 50 cm³ Salzsäure verschiedener Konzentration — sowohl Unterschuss als Überschuss — gesetzt wurden. Die Einwirkungsdauer der Säure war dieselbe, nämlich 10 Sek.

Tabelle 42.

50 cm³ 0,1 mol. NH_2COONH_4 + 50 cm³ HCl verschiedener Konz.; 10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	82
25	73
50	54
75	45
100	31
200	15 [1]

Tabelle 43.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ HCl verschiedener Konz.; 10 Sek.; darauf NaOH.

Der zugesetzten Salzsäure äquivalente Kubikzentimeter 0,1 n HCl	% Karbaminat
12,5	6
25	8
50	12
75	16
100	29
200	16 [1]

[1] In diesen 2 Versuchen wurde ein grösserer Überschuss von Natriumhydroxyd angewandt; bei Anwendung desselben Überschusses wie in den andern Versuchen hätte der Prozentsatz wahrscheinlich etwa 30 betragen.

Erörterung der Gleichgewichtsversuche.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit und diejenigen in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit zeigen, dass das Karbaminat vollständig — oder jedenfalls so vollständig zersetzt wird, dass es sich bei der angewandten Analysenmethode nicht nachweisen lässt. Dagegen zeigen die Versuche in reiner wässriger Flüssigkeit und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und Ammoniak enthalten, dass sich

zwischen Karbonat und Karbaminat ein Gleichgewicht einstellt.

Die Versuche bei 0°.

In den beiden folgenden Tabellen sind die prozentischen Mengen der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge zusammengestellt, die im Gleichgewicht als Karbaminat vorhanden sind. Die Tabellen sind so eingerichtet, dass die erste wagerechte Reihe die Molarität des Lösungsmittel inbezug auf Ammoniak angibt, während die erste senkrechte Reihe links die Molarität des Lösungsmittels inbezug auf Ammoniumchlorid angibt. Wünscht man bei einem Karbaminatprozentsatz die Zusammensetzung des Lösungsmittels zu kennen, so gibt die Zahl in der ersten wagerechten Reihe direkt über der Prozentzahl die Molarität des Ammoniaks an, während die Zahl in der ersten senkrechten Reihe links die Molarität des Ammoniumchlorids angibt.

Tab. 44 enthält sowohl den von der Karbaminatseite als den von der Karbonatseite in den 0,05 molaren Versuchen erhaltenen Karbaminatprozentsatz. In den 3 von den 4 Fällen, wo die Versuche von beiden Seiten fortgesetzt wurden, bis der Karbaminatprozentsatz sich nicht mehr änderte, erhielt man von beiden Seiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz, wogegen in dem 4. Falle (den Versuchen in 0,1 n Ammoniak) ein Unterschied im Prozentsatz von 2,2 vorliegt. Dies beruht sicherlich darauf, dass die Ammoniumkarbonatlösung, die ja aus Ammoniumchlorid und Natriumkarbonat hergestellt ist, 0,1 mol. inbezug auf Natriumchlorid ist, was die Ammoniumkarbaminatlösung nicht ist. Diese Annahme wird wahrscheinlich gemacht dadurch, dass kein Unterschied des Prozentsatzes in den Lösungen vorliegt, die 0,5 n und 1,0 n

inbezug auf Ammoniumchlorid sind — also Lösungen, die im voraus so viele Ionen enthalten, dass das Natriumchlorid die Ionenkonzentration in keinem nennenswerten Masse steigert. Versuche, welche dartun, dass diese Annahme zutrifft, werden zu Ende dieses Abschnitts besprochen werden.

Tabelle 44.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0		0,10		0,20		1,00	
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	8,1	7,1 [1]	15,7	13,5				
0,10	10,3							
0,50	11,6	11,6	22,1	21,9	...	...	45,8 [1]	39,0 [1]
1,00	...	...	...	...	29,4	29,0		

[1] Der Versuch wurde unterbrochen, bevor konstante Werte erzielt worden waren.

In Tab. 45 finden sich die Karbaminatprozentsätze aus den 0,02 molaren Gleichgewichtslösungen; sie rühren alle von Versuchen her, die von der Karbaminatseite ausgeführt wurden. Die Versuche wurden fortgesetzt, entweder bis ein konstanter Karbaminatprozentsatz erreicht worden war, oder in einzelnen Fällen bis sich durch Vergleich mit anderen Versuchsreihen entscheiden liess, dass das Gleichgewicht eingetreten war.

Aus den Tabb. 44 und 45 ergibt sich, dass sowohl Ammoniumchlorid als Ammoniak den Karbaminatprozentsatz steigert. Die Konzentrationen der Gleichgewichtslösungen an Karbamination, Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation, Karbonation, Kohlendioxyd und Wasserstoffion

Tabelle 45.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht bei 0°. Prozent Karbaminat.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl ↓

	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	9,4	...	...	17,1
0,05	4,6	12,7	16,1	20,8	
0,10	...	...	18,5	23,6	
0,20	5,5	15,1	20,6	26,7	31,9
0,40	...	...	...	28,6	

sind berechnet worden und in den beiden folgenden Tabellen angeführt; übersichtshalber sind die Konzentrationen in diesen Tabellen in millimolaren Konzentrationen und nur mit wenigen Ziffern angegeben. Die Molarität von Ammoniak, Ammoniumion, Bikarbonation und Karbonation wurde bei annäherungsweiser Berechnung mittels

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]\,f_a}{[NH_4^+]\,f_a\,[CO_3^{--}]\,f_a^2} = K_{(NH_4)_2CO_3}$$

gefunden, indem $-\log f_a$ [1] $= 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ gesetzt wurde, und indem $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0{,}57}$ gesetzt wurde, welcher Wert in einem späteren Abschnitt erklärt werden wird. Man hat nämlich

$$[NH_3] = [NH_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-]$$

und $[NH_4^+] =$

$$[NH_4Cl]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{--}] + [NH_2COO^-],$$

wenn von freier Karbaminsäure, Kohlendioxyd und Kohlensäure abgesehen wird, die sich alle in so kleinen Mengen finden, dass man sie in diesem Zusammenhang unberück-

[1] N. Bjerrum, De stærke Elektrolyters Dissociation (16. skand. Naturforskermøde 1916, 226; s. auch Z. f. Elektrochemie 24 (1918) 321).

sichtigt lassen kann. Die Wasserstoffionenkonzentration ist aus

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15}}{1{,}4 \cdot 10^{-5}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

berechnet, indem die Aktivitätskoeffizienten hier einander aufheben. Die Kohlendioxydkonzentration ist aus

$$[CO_2] = \frac{[H^+]\, f_a\, [HCO_3^-]\, f_a}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}$$

berechnet, wo $K_{(H_2CO_3 + CO_2)} = 2{,}24 \cdot 10^{-7}$ gesetzt ist[1]. Tatsächlich berechnet man also die Summe von Kohlensäure und Kohlendioxyd; in Gleichgewichtslösungen ist das Verhältnis zwischen unionisierter Kohlensäure und Kohlendioxyd aber jedenfalls nicht grösser als 1/100 — wahrscheinlich viel kleiner —, und man begeht daher nur einen kleinen Fehler.

Bei der Berechnung der Karbaminationenmolarität ist die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats unberücksichtigt geblieben; aus einem späteren Abschnitt wird nämlich hervorgehen, dass die Ionisationskonstante der Karbaminsäure bei $10^{-7} — 10^{-8}$ liegt.

Mittels dieser Konzentrationen ist darauf die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[NH_3]\, [HCO_3^-]\, f_a}{[NH_2COO^-]\, f_a}$$

für den Prozess »$NH_2COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_3 + HCO_3^-$« berechnet worden. Die Aktivitätskoeffizienten heben einander auf. Die für diese Konstante gefundenen Werte, $K_{Gleichgewicht}$, sind in den Tabellen 48 und 49 angeführt.

Die Werte von $K_{Gleichgewicht}$ aus den Lösungen, die nicht gleichzeitig viel Ammoniumchlorid und Ammoniak enthal-

[1] Kendall, Journ. of the American Chem. Soc. 38 (1916) 1486.

Tabelle 46.

0,05 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.

Millimolare Konzentrationen.

NH_4Cl ↓ / NH_3 ⋙		0	0,10	0,20	1,00
0	NH_2COO^-	4	8		
	NH_3	35	123		
	NH_4^+	60	69		
	HCO_3^-	35	23		
	CO_3^{--}	10	19		
	$CO_2 \cdot 10^5$	1500	320		
	$H^+ \cdot 10^{10}$	1700	560		
0,10	NH_2COO^-	5			
	NH_3	39			
	NH_4^+	156			
	HCO_3^-	39			
	CO_3^{--}	6			
	$CO_2 \cdot 10^5$	3300			
	$H^+ \cdot 10^{10}$	4000			
0,50	NH_2COO^-	6	11	...	21
	NH_3	42	133	...	1011
	NH_4^+	553	556	...	567
	HCO_3^-	42	33	...	11
	CO_3^{--}	3	6	...	17
	$CO_2 \cdot 10^5$	8000	1980	...	90
	$H^+ \cdot 10^{10}$	13300	4200	...	560
1,00	NH_2COO^-	...	...	15	
	NH_3	...	...	229	
	NH_4^+	...	...	1057	
	HCO_3^-	...	...	29	
	CO_3^{--}	..	...	7	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	1450	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	4600	

ten, sind einigermassen konstant; die Werte in der unteren rechten Ecke der Tabellen sind etwas grösser, namentlich in den 0,05 mol. Versuchen, wo jetzt auch die Ionenmolarität gross ist, 0,55—1,05. Dies Anwachsen der Konstante kann,

Tabelle 47.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; 0°.
Millimolare Konzentrationen.

↓ NH_4Cl	$\rightarrow NH_3$	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	NH_2COO^-	...	2	...	...	3
	NH_3	...	60	...	...	403
	NH_4^+	...	28	...	...	34
	HCO_3^-	...	10	...	...	3
	CO_3^{--}	...	8	...	...	14
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	140	...	...	7
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	480	...	...	80
0,05	NH_2COO^-	1	3	3	4	
	NH_3	17	62	110	207	
	NH_4^+	72	75	77	79	
	HCO_3^-	17	12	10	7	
	CO_3^{--}	2	5	7	9	
	$CO_2 \cdot 10^5$	1800	380	170	65	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	4200	1200	700	380	
0,10	NH_2COO^-	...	...	4	5	
	NH_3	...	...	111	208	
	NH_4^+	...	...	125	127	
	HCO_3^-	...	...	11	8	
	CO_3^{--}	...	...	5	7	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	280	110	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	1130	610	
0,20	NH_2COO^-	1	3	4	5	6
	NH_3	18	64	112	209	406
	NH_4^+	221	223	224	225	227
	HCO_3^-	18	14	12	9	6
	CO_3^{--}	1	3	4	5	7
	$CO_2 \cdot 10^5$	4300	970	470	190	68
	$H^+ \cdot 10^{10}$	12300	3500	2000	1100	560
0,40	NH_2COO^-	...	...	...	6	
	NH_3	...	...	...	210	
	NH_4^+	...	...	...	424	
	HCO_3^-	...	...	...	10	
	CO_3^{--}	...	...	...	4	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	330	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	...	2000	

Tabelle 48.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht.}$

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl ↓

	0	0,10	0,20	1,00
0	0,32	0,36		
0,10	0,30			
0,50	0,30	0,39	...	0,54
1,00	...	...	0,45	

Tabelle 49.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht.}$

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl ↓

	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,31	...	...	0,33
0,05	0,32	0,31	0,34	0,35	
0,10	...	...	0,33	0,36	
0,20	0,29	0,31	0,33	0,36	0,41
0,40	...	...	...	0,38	

da die Ammoniak- und Karbaminationenkonzentrationen mit einiger Sicherheit bekannt sind, dadurch erklärt werden, dass die berechneten Bikarbonatkonzentrationen zu gross sind, was nicht ausserhalb der Grenze der Möglichkeiten liegt, indem für die Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats ein zu grosser Wert angewandt worden sein kann; diese Lösungen sind eben empfindlicher für einen Fehler der Hydrolysenkonstante als die übrigen und sind ausserdem so konzentriert, was Ionen betrifft, dass bei den Berechnungen der Aktivitätskoeffizienten möglicherweise nicht nur auf die interionischen Kräfte, deren Grösse durch $-\log f_a = 0{,}3 \sqrt[3]{c_{ion}}$ bestimmt wird, sondern auch auf andere Faktoren Rücksicht genommen werden muss. Sämt-

liche Werte in Tab. 48 ergeben als mittleren Wert 0,38 und sämtliche Werte in Tab. 49 einen mittleren Wert von 0,34. Wenn von den zwei grössten Werten in jeder Tabelle abgesehen wird, ergibt jede Tabelle einen mittleren Wert von 0,33. Im folgenden werden wir

$$K_{\text{Gleichgewicht}} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]} = 0{,}33 = 10^{-0{,}48}$$

bei 0° benutzen.

Mittels $K_{\text{Gleichgewicht}}$ lässt sich eine andere Konstante berechnen, die wir später zu benutzen haben werden — nämlich die Gleichgewichtskonstante für den Prozess

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2NH_3 + CO_2.$$

Diese Gleichung erhalten wir auch durch Addition von folgenden 4 Gleichungen:

$$H_2O = H^+ + OH^-$$
$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 + H_2O$$
$$NH_2COO^- + H_2O = NH_3 + HCO_3^-$$
$$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O.$$

Dem entsprechen die folgenden 4 Massenwirkungsgleichungen

$$[H^+]\,[OH^-] = K_{H_2O}, \quad \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_3]} = K_{NH_3},$$

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]} = K_{\text{Gleichgewicht}}, \quad \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{CO_2} = K_{CO_2}.$$

Die Werte von K_{H_2O} und $K_{\text{Gleichgewicht}}$ sind einigermassen bekannt. Der Wert von K_{CO_2} kann, ohne dass man, wie früher berührt, einen nennenswerten Fehler begeht, dem Werte von $K_{(H_2CO_3+CO_2)}$ gleichgesetzt werden. Der Wert von K_{NH_3} ist nicht bekannt; der Wert, den man kennt, ist ja für $K_{(NH_4OH+NH_3)} = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{NH_4OH + NH_3}$, da aber

$[NH_3]$ bei der Berechnung von $K_{Gleichgewicht}$ $[NH_4OH + NH_3]$ gleichgesetzt worden ist und bei allen anderen Berechnungen diesem Werte gleichgesetzt werden wird, setzen wir hier $K_{NH_3} = K_{(NH_4OH + NH_3)}$. Durch angemessene Multiplikation der 4 Massenwirkungsgleichungen erhalten wir dann

$$K_{Diss} = \frac{[NH_3]^2 [CO_2]}{[NH_4^+] [NH_2COO^-]} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{NH_3} \cdot K_{CO_2}} =$$

$$= \frac{1{,}4 \cdot 10^{-15} \cdot 10^{-0{,}48}}{1{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6{,}65}} = 10^{-3{,}83}$$

für 0°, und diese Konstante bezeichnen wir als Dissoziationskonstante des Ammoniumkarbaminats.

Die Versuche bei 18°.

Das Versuchsmaterial ist geordnet und die Berechnungen sind ausgeführt in derselben Weise wie in den Versuchen bei 0°, nur sind hier andere Werte der Konstanten angewandt worden, nämlich $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0{,}80}$, $K_{H_2O} = 10^{-14{,}26}$, $K_{(NH_4OH + NH_3)} = 10^{-4{,}76}$ und $K_{(H_2CO_3 + CO_2)} = 10^{-6{,}51}$.

Ein Vergleich von Tab. 45, die die 0,02 mol. Versuche bei 0° enthält, und Tab. 50 ergibt, dass der Karbaminatprozentsatz in gleichen Lösungsmitteln praktisch gesprochen der gleiche ist; er ist bei 18° nur etwa eine Einheit kleiner gefunden als bei 0°.

Tabelle 50.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18°.
Prozent Karbaminat.

$\downarrow NH_4Cl$ \ $NH_3 \rightarrow$	0,10	0,20	4,00
0	...	...	47,6
0,10	17,0		
0,20	...	25,4	

Tabelle 51.

0,02 mol. K-K-Lösungen im Gleichgewicht; bei 18°.
Millimolare Konzentrationen.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl		0,10	0,20	4,00
0	NH_2COO^-	...	...	10
	NH_3	...	...	4000
	NH_4^+	...	...	30
	HCO_3^-	...	...	0,3
	CO_3^{--}	...	...	10
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	0,2
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	...	24
0,10	NH_2COO^-	3		
	NH_3	113		
	NH_4^+	124		
	HCO_3^-	13		
	CO_3^{--}	4		
	$CO_2 \cdot 10^5$	720		
	$H^+ \cdot 10^{10}$	3500		
0,20	NH_2COO^-	...	5	
	NH_3	...	211	
	NH_4^+	...	224	
	HCO_3^-	...	11	
	CO_3^{--}	...	4	
	$CO_2 \cdot 10^5$	...	510	
	$H^+ \cdot 10^{10}$	...	3350	

Tabelle 52.

0,02 mol. K-K-Lösungen; bei 18°. Die Werte von $K_{Gleichgewicht}$.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0,10	0,20	4,00
0	...	...	0,13
0,10	0,43		
0,20	...	0,46	

$K_{Gleichgewicht}$ ist etwa 25 % grösser als bei 0°, wenn von dem Versuche in 4 n Ammoniak abgesehen wird, wo der Wert äusserst klein ist. In dieser Lösung ist die Bikarbonationenkonzentration äusserst gering, und vielleicht ist es ein Fehler in diesem Wert, der die grosse Abweichung bewirkt. Durch Berücksichtigung des Ammoniumions, das von dem Ammoniakwasser herrührt, wird die Bikarbonationenkonzentration nur sehr wenig gesteigert.

Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht.

Es wurden zwei 0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen hergestellt, die beide 0,05 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 n inbezug auf Ammoniak waren; die eine Lösung war aber zugleich 0,10 mol. inbezug auf Natriumchlorid. Beide Lösungen wurden bei 0° stehen gelassen, bis das Gleichgewicht eingetreten war. Zwei Analysen des Versuches ohne Natriumchlorid ergaben 16,2 und 16,1 % Karbaminat. Zwei Analysen des Versuches mit Natriumchlorid ergaben 14,0 und 13,9 % Karbaminat. Um nun ganz sicher alle Fehler auszuschliessen, war zu einer Probe der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar nach der Herstellung festes Natriumchlorid gesetzt worden, so dass diese Lösung auch inbezug auf Natriumchlorid 0,10 mol. wurde; zwei Analysen davon ergaben 14,0 und 13,8 % Karbaminat. Ferner wurde zu 100 cm^3 der Lösung ohne Natriumchlorid unmittelbar vor der Analyse 1/100 Mol festes Natriumchlorid gesetzt, und die Analyse ergab 15,9 % Karbaminat — also denselben Wert wie der Versuch ohne Natriumchlorid.

Die Versuche zeigen deutlich, dass Natriumchlorid den Karbaminatprozentsatz im Gleichgewicht herabsetzt, was auch zu erwarten war. Die Bikarbonationenkonzentration,

die ja zur Berechnung von $K_{Gleichgewicht}$ benutzt werden soll, wird aus

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]\,f_a}{[NH_4^+]\,f_a\,[CO_3^{--}]\,f_a^{\,2}} = K_{(NH_4)_2CO_3}$$

berechnet; d. h.

$$\frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]} = f_a^{\,2}\,\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} \cdot K_{(NH_4)_2CO_3}.$$

Je konzentrierter die Lösung inbezug auf Ionen ist, um so kleiner ist f_a, und um so kleiner wird das Verhältnis zwischen dem Bikarbonation und dem Karbonation, indem $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ hier als konstant betrachtet werden kann. Von zwei Karbonatlösungen, von denen die eine Natriumchlorid enthält, im übrigen aber die gleiche Bruttozusammensetzung aufweist, enthält diejenige mit Natriumchlorid also am wenigsten Bikarbonationen. — Die Gleichgewichtskonstante

$$K_{Gleichgewicht} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$$

zeigt, dass, wenn die Bikarbonationenkonzentration vermindert wird, auch die Karbaminationenkonzentration vermindert werden muss, indem die Ammoniakkonzentration in Lösungen, die inbezug auf Ammoniak wohldefiniert sind, als konstant betrachtet werden kann.

Durch Berechnungen, die in derselben Weise wie früher mittels Aktivitätskoeffizienten ausgeführt wurden, erhält man für die Bikarbonationenkonzentrationen 0,00986 und 0,00940 in den Versuchen ohne bzw. mit Natriumchlorid. Daraus ergibt sich, indem $[NH_3]$ gleich 0,1099 bzw. 0,1094 und $[NH_2COO^-]$ gleich 0,00322 bzw. 0,00280 ist, $K_{Gleichgewicht}$ gleich 0,336 bzw. 0,367.

Erörterung der Geschwindigkeitsversuche.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit.

Aus dem Versuchsmaterial geht hervor, dass Ammoniumkarbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. durch Überschuss von Säure vollständig zersetzt wird, auch wenn die angewandte Säure Azetat-Essigsäure ist. Ferner geht aus den Versuchen hervor, dass sich bei der Zersetzung Kohlendioxyd und nicht Kohlensäure bildet. Da es ausserdem eine Tatsache ist, dass Kohlendioxyd und Ammoniakwasser sich so schnell zu Karbaminat vereinigen, dass kaum zur Bildung von irgend welchem Karbonat Zeit übrig bleibt, so ist kaum zu bezweifeln, dass sich das Gleichgewicht zwischen den vier Komponenten im Prozess:

$$NH_2COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$$

momentan — oder praktisch gesprochen momentan — einstellt. Wenn zu einer Karbaminatlösung Säure gesetzt wird, so verschwindet Ammoniak, und das Gleichgewicht wird momentan nach rechts — bei Überschuss von Säure ganz nach rechts verschoben.

Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten.

In den Tabellen in dem Abschnitt mit dem Versuchsmaterial (S. 23—32) sind die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ berechnet; diese Werte sind in den Tabb. 53 und 54 zusammengestellt. In den Versuchen, in denen die Werte als konstant betrachtet werden können, wird nur ein Wert angeführt. In den Versuchen, in denen die Werte schwanken, werden ausser dem mittleren Wert, der bei späteren Berechnungen benutzt werden wird, 2 Werte in Klammern angegeben, von denen der erste den Anfangswert und der zweite den

Tabelle 53.

0,05 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}$.

NH_4Cl ↓ / NH_3 →	0		0,10		0,20		1,00	
	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite	Von der Karbaminatseite	Von der Karbonatseite
0	(0,452-0,146)	(0,120-0,078)	0,0300 (0,0347-0,0245)	(0,0254-0,0219)				
0,10	(0,982-0,168)							
0,50	(1,121-0,199)	(0,266-0,199)	0,0440 (0,0527-0,0401)	(0,0362-0,0348)			0,00542	0,00507
1,00					0,0280	0,0227		

Tabelle 54.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 0°. Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}$. Ausschliesslich von der Karbaminatseite.

NH_4Cl ↓ / NH_3 →	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0		0,0503 (0,0525-0,0485)			0,0071
0,05	(1,06-0,26)	0,0580 (0,0626-0,0533)	0,0296 (0,0305-0,0293)	0,0155	
0,10			0,0315 (0,0322-0,0304)	0,0174	
0,20	(1,93-0,37)	0,0694 (0,0717-0,0672)	0,0371	0,0188	0,0099
0,40				0,0229	

Endwert bezeichnet, deren entsprechende Karbaminatprozentsätze jedenfalls um so viel vom Anfangs- bzw. Gleichgewichtsprozentsatz verschieden sind, dass man auf einige Genauigkeit rechnen darf. In Tab. 53 sind die 0,05 mol. Versuche angeführt, und hier ist die Geschwindigkeit von beiden Seiten untersucht worden. Tab. 54 enthält die 0,02 mol. Versuche, bei denen die Geschwindigkeit nur von der Karbaminatseite untersucht worden ist.

Aus diesen beiden Tabellen ergibt sich, dass die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ um so kleiner und um so konstanter sind, je mehr Ammoniak das Lösungsmittel enthalten hat; der Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumchlorid spielt dagegen in dieser Beziehung eine untergeordnete Rolle. Am meisten schwanken die Werte in den Versuchen, wo das Lösungsmittel überhaupt kein Ammoniak enthielt, aber die Anfangswerte dieser Versuche sind nicht miteinander vergleichbar, da z. B. der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in reiner wässriger Lösung einer Zersetzung von 30 % Karbaminat entspricht, während der Anfangswert aus dem 0,05 mol. Karbaminatversuch in 0,50 mol. Ammoniumchlorid einer Zersetzung von etwa nur 10 % Karbaminat entspricht; dazu kommt noch, dass die Lösungen mit Natriumhydroxyd stabilisiert worden sind, wodurch, — wie bei der Besprechung der Analysenmethode berührt —, die ersten Karbaminatprozentsätze zu klein, d. h. die ersten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, zu gross werden; jedoch ist der 0,05 mol. Versuch in reiner wässriger Lösung mit Ammoniak stabilisiert worden, und die Werte aus diesem Versuch sind somit richtig.

Tab. 53 enthält sowohl die Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbaminat-

seite berechnet worden sind, als diejenigen, die aus Geschwindigkeitsversuchen von der Karbonatseite berechnet worden sind; die Werte von den beiden Seiten sind einander aber nicht gleich, indem die Werte von der Karbonatseite immer etwas kleiner sind als die von der Karbaminatseite. Über den Grund dazu lässt sich nichts Bestimmtes sagen, denn erstens ist das Versuchsmaterial zu klein, und zweitens sind die der Tab. 53 entsprechenden Versuche die ersten überhaupt angestellten, und es mögen ihnen daher möglicherweise kleinere Fehler anhaften. Möglicherweise könnte der Natriumchloridgehalt der Ammoniumkarbonatlösungen, die nur wenig Ammoniumchlorid enthalten, eine Rolle spielen; in den Lösungen aber, die inbezug auf Ammoniumchlorid 0,5 mol. und 1,0 mol. sind — also in Lösungen, die ursprünglich viel Elektrolyt enthalten — dürfte der Umstand, dass die Lösung ausserdem inbezug auf Natriumchlorid 0,1 mol. ist, kaum eine grössere Rolle spielen können. Zur Aufklärung der Frage, welche Rolle ein Natriumchloridgehalt für den Wert von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$ spielt, wollen wir zwei Versuchsreihen mit Ammoniumkarbaminat anführen, in denen das Lösungsmittel in beiden Fällen 0,05 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid und 0,10 mol. inbezug auf Ammoniak, in der einen Versuchsreihe aber zugleich 0,1 mol. inbezug auf Natriumchlorid war. Die Resultate finden sich in den Tabb. 55 und 56.

Aus den Tabb. 55 und 56 ergibt sich, dass die beiden Versuche zu denselben Zeiten praktisch gesprochen denselben Karbaminatprozentsatz ergeben; zu Anfang sind die Karbaminatprozentsätze im Natriumchloridversuch ein wenig grösser, gegen Ende der Versuche aber ein wenig kleiner als die aus dem Versuche ohne Natriumchlorid

Tabelle 55.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 mol. $NH_4Cl + 0{,}10$ mol. NH_3; 0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5,08	74,8	0,0305
9,52	60,2	0,0293
11,15	55,6	0,0293
22,4	34,4	0,0295
∞	16,1	
		Mittel: 0,0296

$k_1 = 0{,}0248$; $k_2 = 0{,}0048$

Tabelle 56.

0,02 mol. NH_2COONH_4 in 0,05 mol. $NH_4Cl + 0{,}10$ mol. $NH_3 + 0{,}10$ mol. NaCl; 0°.

Stunden	% Karbaminat zurück	$\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$
5,08	75,7	0,0284
9,52	60,8	0,0278
11,15	56,2	0,0277
22,67	33,8	0,0281
∞	14,0	
		Mittel: 0,0280

$k_1 = 0{,}0241$; $k_2 = 0{,}0039$

stammenden. Bei Berechnung der Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ ergibt der Natriumchloridversuch einen etwas kleineren Wert, indem der Gleichgewichtsprozentsatz von Karbaminat hier um 2,1 kleiner ist als in dem Versuch ohne Natriumchlorid. $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ ist in k_1, die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbaminats, und in k_2, die Geschwindigkeitskonstante der Zersetzung des Karbonats aufgelöst; k_1 wird prozentisch fast nicht beeinflusst, k_2 dagegen in hohem Grade, da das Gleichgewicht im Natriumchloridversuch weiter nach der Karbonatseite hin verschoben worden ist.

Wir kehren zu den beiden grossen Versuchsreihen zurück. Die in den Tabb. 53 und 54 angeführten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$, die konstant oder einigermassen konstant sind, wurden in k_1 und k_2 aufgelöst; die Werte dieser Grössen finden sich in den Tabb. 57 und 58; k_1 und k_2 wurden in beiden Tabellen ausschliesslich aus den Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

Tabelle 57.

0,05 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\Rightarrow NH_3$

$\downarrow NH_4Cl$

	0,10		0,20		1,00	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	0,0256	0,0044				
0,50	0,0343	0,0097	...	...	0,0031	0,0023
1,00	...	...	0,0198	0,0082		

Tabelle 58.

0,02 mol. K-K-Lösungen; 0°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\Rightarrow NH_3$

$\downarrow NH_4Cl$

	0		0,05		0,10		0,20		0,40	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	...	...	0,0456	0,0047	...	...	...	...	0,0059	0,0012
0,05	...	...	0,0506	0,0074	0,0248	0,0048	0,0123	0,0032		
0,10	...	...	...	...	0,0257	0,0058	0,0133	0,0041		
0,20	...	...	0,0589	0,0105	0,0295	0,0076	0,0138	0,0050	0,0067	0,0032
0,40	...	...	...	...	...	...	0,0163	0,0066		

Bevor wir zur Diskussion dieser Geschwindigkeitskonstanten übergehen, wollen wir noch in den Tabb. 59 und 60 die Berechnungen aus den Versuchen bei 18° zusammenstellen.

Von der Karbaminatseite.

In Tab. 58 finden sich mehrere Gruppen k_1-Werte aus Versuchen, in denen das Verhältnis $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$ konstant gehalten wurde, d. h. dass die Wasserstoffionenkonzentration in jeder Gruppe praktisch gesprochen konstant gehalten wurde $\left[\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}\right]$: 1. Gruppe: $\frac{0,05}{0,05}$, $\frac{0,10}{0,10}$, $\frac{0,20}{0,20}$; 2. Gruppe: $\frac{0,05}{0,10}$,

Tabelle 59.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von $\frac{1}{t} \log \frac{Ka}{Ka - (1 + K)x}$. Ausschliesslich von der Karbaminatseite.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0,10	0,20	4,00
0	.....	.....	0,0220
0,10	0,730 (0,786—0,691)		
0,20	....	0,430 (0,467—0,403)	

Tabelle 60.

0,02 mol. K-K-Lösungen bei 18°.

Die Werte von k_1 und k_2, ausschliesslich aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet.

$\rightarrow NH_3$

NH_4Cl	0,10		0,20		4,00	
	k_1	k_2	k_1	k_2	k_1	k_2
0	...	...	...	...	0,0115	0,0105
0,10	0,606	0,124				
0,20	...	...	0,321	0,109		

$\frac{0,10}{0,20}$, $\frac{0,20}{0,40}$; 3. Gruppe: $\frac{0,20}{0,10}$, $\frac{0,40}{0,20}$]; alle Gruppen zeigen, dass k_1 ganz nahezu doppelt so klein wird, wenn sowohl $[NH_4^+]$ als $[NH_3]$ verdoppelt wird. Es finden sich auch mehrere Gruppen k_1-Werte aus Versuchen, in denen $[NH_4^+]$ konstant gehalten wurde, während $[NH_3]$ schwankte; alle Gruppen (die wagerechten Reihen) zeigen, dass k_1 bei Verdoppelung von $[NH_3]$ etwa halb so gross wird. Mehrere Gruppen von k_1-Werten (die senkrechten Reihen) aus Versuchen, in denen $[NH_3]$ konstant gehalten wurde, $[NH_4^+]$ aber schwankte, zeigen, dass der Wert von k_1 fast ausschliesslich durch $[NH_3]$ bedingt wird; jedoch ergibt sich

hier — wie in den beiden anderen Gruppenpaaren — dass diese umgekehrte Proportionalität zwischen k_1 und $[NH_3]$ nicht ganz zutrifft, indem eine grosse Vermehrung von $[NH_4^+]$ eine kleine Steigerung von k_1 bewirkt. Die in Tab. 57 enthaltenen k_1-Werte — aus den 0,05 mol. Versuchen bei 0° — weisen eine gute Übereinstimmung mit den eben besprochenen k_1-Werten aus den 0,02 mol. Versuchen bei 0° auf, und da die Ammoniumionenkonzentration in den 0,05 mol. Versuchen in der Regel gross ist, sind die Konstanten ein wenig grösser als in den 0,02 mol. Versuchen. Die k_1-Werte aus den Versuchen bei 18°, die sich in Tab. 60 finden, weisen unter sich dieselben Verschiedenheiten auf wie die Werte bei 0°. Im grossen ganzen kann man also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\frac{[\text{Karbaminat}]}{[NH_3]}$$

setzen.

Man versteht nun sehr gut, dass das Karbaminat so schnell in wässriger Lösung und in Flüssigkeiten zersetzt wird, die nur Ammoniumchlorid enthalten, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit allmählich abnimmt, was darauf beruht, dass die Ammoniakkonzentration sich steigert, indem das Ammoniumkarbonat fast vollständig zu Ammoniak und Bikarbonat hydrolysiert wird.

Wie verhält es sich aber mit dem Reaktionswege? Im Abschnitt von dem Gleichgewicht sahen wir, dass die Lösungen, wenn zwischen Karbonat und Karbaminat Gleichgewicht eingetreten war, einen durch die Gleichung

$$\frac{[CO_2]\,[NH_3]^2}{[NHCOO^-]\,[NH_4^+]} = K_{\text{Diss.}} = 10^{-3{,}83}$$

bei 0° bestimmten Kohlendioxydgehalt besitzen; durch Versuche ist wahrscheinlich gemacht worden, dass diese 4

Komponenten sich momentan in Gleichgewicht miteinander einstellen; infolgedessen muss in jedem beliebigen Augenblick das in einer Karbaminatlösung enthaltene freie Kohlendioxyd — es sei, dass zwischen Karbaminat und Karbonat Gleichgewicht bestehe oder nicht — mit dem Karbaminat in Gleichgewicht sein, und die Menge davon muss zudem durch obenstehende Gleichung bestimmt sein. Damit aber die ganze Lösung in Gleichgewicht komme, muss andererseits das Kohlendioxyd auch mit der Kohlensäure (H_2CO_3) in Gleichgewicht sein. In demselben Augenblick, in dem das Ammoniumkarbaminat gelöst wird, wird es also mehr oder minder — je nach dem Gehalt des Lösungsmittels an Ammoniumion und Ammoniak — in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert. In diesem Augenblick selbst wird die Lösung also gar keine Kohlensäure enthalten; etwas vom Kohlendioxyd muss daher zu Kohlensäure hydratisiert werden, die indessen mit dem in der Lösung vorhandenen Ammoniak unter Bildung von Bikarbonationen, Karbonationen und Ammoniumionen reagiert; mehr Ammoniumkarbaminat muss dissoziiert, mehr Kohlendioxyd muss hydratisiert werden usw., und die Zersetzung hört erst auf, wenn zwischen allen Stoffen Gleichgewicht erreicht worden ist. Wie erwähnt, stellt das Karbaminat sich wahrscheinlich momentan in Gleichgewicht mit Kohlendioxyd und Ammoniak ein, und nach allem, was uns von Ionenreaktionen bekannt ist, müssen wir annehmen, dass auch die Kohlensäure und das Ammoniak sich momentan in Gleichgewicht mit Bikarbonation, Karbonation und Ammoniumion einstellen. Schliesslich haben wir das Gleichgewicht zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure, und davon weiss man nach den Untersuchungen von Thiel und anderen Forschern, dass es sich — jedenfalls bei den

Aziditätsgraden, welche die hier untersuchten Karbaminatlösungen besitzen — nicht momentan, sondern mit messbarer Geschwindigkeit einstellt. Was die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zersetzung des Karbaminats bedingt, könnte also die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds sein. Aus dem folgenden wird hervorgehen, dass diese Reaktionsmechanik in grossen Zügen die Geschwindigkeitskonstanten erklären kann, die für die Zersetzung des Karbaminats in Ammoniumchlorid und Ammoniak enthaltenden Lösungen gefunden worden sind.

Zunächst wollen wir die Kohlendioxydmengen berechnen, die sich im Lösungsaugenblick in den 0,02 mol. Karbaminatlösungen bei 0° befinden. Wir haben

$$\frac{[NH_3]^2 \, [CO_2]}{[NH_2COO^-] \, f_a \, [NH_4] \, f_a} = 10^{-3,83}.$$

Setzen wir

a = die totale Anfangsmolarität des Karbaminats,

x = die Molarität desjenigen Teils des Karbaminats, der dissoziiert ist = Molarität von freiem Kohlendioxyd,

s = die Molarität des Lösungsmittel von Ammoniumchlorid

und t = die Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak,

so bekommen wir zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge folgende Gleichung:

$$\frac{(t+2x)^2 \cdot x}{(a-x)(s+a-x) f_a^2} = 10^{-3,83} = K,$$

welche Gleichung durch Umwandlung

$$4x^3 - (Kf_a^2 - 4t)x^2 + (t^2 + 2a\,Kf_a^2 + s\,Kf_a^2)x + (a^2 + as)Kf_a^2 = 0$$

ergibt. Die Werte von x wurden durch Probieren gefunden. In denjenigen Versuchen, in denen das Lösungsmittel reichlich Ammoniak enthielt, wurde die Kohlendioxydmenge nicht nach dieser Gleichung berechnet, indem man, ohne einen grösseren Fehler (höchstens einen solchen von 1 %, aber in der Regel einen viel kleineren) zu begehen,

$[NH_2COO^-]$ = gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats,
$[NH_3]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniak
und $[NH_4^+]$ = Molarität des Lösungsmittels von Ammoniumchlorid + gesamte Anfangsmolarität des Karbaminats

setzen kann.

Bei sämtlichen Berechnungen ist $-\log f_a = 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ gesetzt; das Resultat der Berechnungen findet sich in Tab. 61. In derselben Tabelle finden sich auch die nach der Gleichung

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]} = 10^{-10} \cdot \frac{[NH_4^+]}{[NH_3]}$$

berechneten Wasserstoffionenkonzentrationen.

Tab. 62 enthält — übersichtshalber — die Karbaminatprozentsätze, die im Lösungsaugenblick als Kohlendioxyd vorhanden sind.

Aus den Tabellen geht hervor — was im übrigen auch unmittelbar aus der Dissoziationsgleichung des Ammoniumkarbaminats ersichtlich ist — dass die Kohlendioxydmenge bei gleicher Ammoniakkonzentration stark zunimmt, allmählich wie sich die Ammoniumchloridkonzentration steigert, und nicht die gleiche ist, was man gehofft hatte, da die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats sich als nur wenig abhängig von der Ammoniumionenkonzentration herausgestellt haben. Aus einem Ver-

Tabelle 61.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

Die Molarität von Kohlendioxyd und Wasserstoffion im Lösungsaugenblick.

$\Rightarrow NH_3$

$\downarrow NH_4Cl$

		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	$CO_2 \cdot 10^5$	...	1,64	...	...	0,026
	$H+ \cdot 10^{10}$	...	0,4	...	...	0,05
0,05	$CO_2 \cdot 10^5$	288	4,66	...	0,29	
	$H+ \cdot 10^{10}$	11,7	1,4	...	0,35	
0,10	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	1,78	0,44	
	$H+ \cdot 10^{10}$	...	...	1,2	0,60	
0,20	$CO_2 \cdot 10^5$	380	11,36	2,84	0,71	0,18
	$H+ \cdot 10^{10}$	28,5	4,4	2,2	1,1	0,55
0,40	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	..	1,10	
	$H+ \cdot 10^{10}$	...	...	...	2,1	

Tabelle 62.

0,02 mol. Ammoniumkarbaminatlösungen; 0°.

$\Rightarrow NH_3$ % Kohlendioxyd im Lösungsaugenblick.

$\downarrow NH_4Cl$

	0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	...	0,082	...	...	0,0013
0,05	14,4	0,23	...	0,015	
0,10	...	...	0,09	0,022	
0,20	19,0	0,57	0,14	0,035	0,0089
0,40	...	...	...	0,055	

gleich mit den Wasserstoffionenkonzentrationen der Lösungen sieht man aber, dass man mit grober Annäherung die richtigen Verhältnisse zwischen den Geschwindigkeitskonstanten erzielen kann, wenn man annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, d. h. dass

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Eine Durchsicht der Literatur ergab nun, dass es im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Hydratation des Kohlendioxyds in dem hier behandelten Aziditätsbereich tatsächlich so vonstatten geht, indem Thiel & Strohecker gezeigt haben, dass die Hydratation um so viel schneller verläuft, je alkalischer die Flüssigkeit ist; Strohecker hat sogar einige Geschwindigkeitskonstanten berechnet, worauf ich indessen in einem späteren Abschnitt zurückkommen werde. Wir setzen also

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}.$$

Nun hat man ja, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$[CO_2] = K_{\text{Diss.}}\frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[NH_3]^2};$$

wird dieser Wert in die vorige Gleichung eingesetzt, erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k_{CO_2}\cdot K_{\text{Diss.}}\frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[H^+][NH_3]^2};$$

nun ist ausserdem

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3}}\cdot\frac{[NH_4^+]}{[NH_3]},$$

und durch Einsatz dieses Wertes erhält man

$$\frac{d[\text{Karbaminat}]}{dt} = -\frac{k_{CO_2}\cdot K_{\text{Diss.}}\cdot K_{NH_3}}{K_{H_2O}}\cdot\frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]};$$

das heisst, dass man bei der angenommenen Reaktionsmechanik genau denselben Ausdruck der Zersetzungsge-

schwindigkeit des Karbaminates erhält, den man empirisch auf Grund der Versuche aufstellte.

Nun trifft es sich so gut, dass man jedenfalls die Grössenordnung aller derjenigen Konstanten kennt, die in der letzten Gleichung enthalten sind, und man ist somit imstande, die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminats zu berechnen, und wenn die Hypothese von der Reaktionsmechanik richtig sein soll, müssen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten und die experimentell gefundenen zusammenfallen. Um besser zu sehen, welche Konstanten in dem letzten Geschwindigkeitsausdruck vorhanden sind, lösen wir die Dissoziationskonstante des Ammoniumkarbaminats in ihre Bestandteile auf, was

$$K_{Diss.} = \frac{K_{H_2O} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{NH_3} \cdot K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}$$

ergibt. Daraus erhält man

$$\frac{d\,[Karbaminat]}{dt} = -\frac{k_{CO_2} \cdot K_{Gleichgewicht}}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}} \cdot \frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}.$$

Nun ist $K_{Gleichgewicht} = 10^{-0,48}$ bei 0° und $K_{(H_2CO_3 + CO_2)} = 10^{-6,65}$ bei 0°. k_{CO_2} habe ich durch einige nicht überaus genaue Versuche zu $10^{-8,72}$ bei 0° bestimmt; ein Fehler von 50 % bezeichnet wahrscheinlicherweise das Maximum. Man erhält dann

$$\frac{d\,[Karbaminat]}{dt} = -0,0028\,\frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}.$$

Indem $[NH_3]$ in jeder einzelnen Versuchsreihe als konstant betrachtet werden kann, ist der Wert von $\frac{0,0028}{[NH_3]}$ bei verschiedenen Ammoniakkonzentrationen berechnet worden; die berechneten Werte finden sich in Tab. 63, die auch einige der experimentell gefundenen k_1-Werte enthält

— nämlich die Serie, die den 0,02 mol. Versuchen entstammt, wo das Lösungsmittel ausserdem 0,20 mol. inbezug auf Ammoniumchlorid war.

Tabelle 63.

k_1-Werte, berechnet und gefunden; 0°.

Molarität von NH_3	0,05	0,10	0,20	0,40
berechnet	0,0560	0,0280	0,0140	0,0070
gefunden	0,0589	0,0295	0,0138	0,0067

Aus Tab. 63 ergibt sich, dass die berechneten und experimentell gefundenen Werte einigermassen zusammenfallen; da aber der einen der angewandten Konstanten, k_{CO_2}, ein grösserer Fehler anhaften kann, ist es nicht sicher, dass die Übereinstimmung in der Tat eine so gute ist wie in der Tabelle angegeben. Danach lässt sich kaum bezweifeln, dass jedenfalls der grösste Teil des Karbaminats durch Kohlendioxyd zersetzt wird. Was die Ursache davon ist, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen etwas grösser werden, wenn der Ammoniumchloridgehalt der Lösung steigt, lässt sich nicht leicht sagen. Vielleicht wird ein geringerer Teil des Karbaminates auf einem andern Wege zersetzt, vielleicht beschleunigen die grossen Elektrolytenkonzentrationen die Hydratation des Kohlendioxyds. — Bei 18° ist

$$\frac{k_{CO_2} \cdot K_{\text{Gleichgewicht}}}{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}} = \frac{10^{-7,60} \cdot 10^{-0,38}}{10^{-6,51}} = 0,034;$$

das heisst, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Karbaminates $\frac{0,034}{0,0028} = 13$ mal so gross sein

sollten bei 18° wie bei 0°. Die Versuche zeigen indessen, dass sie 23mal so gross sind. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Fehler an dem benutzten Wert $10^{-7,60}$ von k_{CO_2} liegt, der von nicht besonders genauen Versuchen herrührt.

Von der Karbonatseite.

Die Betrachtung der k_2-Werte — der Geschwindigkeitskonstanten der Zersetzung des Ammoniumkarbonats — in Tab. 58 zeigt, 1) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniumchloridkonzentrationen bedeutend zunehmen, wenn die Ammoniumchloridkonzentration gesteigert wird, 2) dass die Werte aus Versuchen mit derselben Ammoniumchloridkonzentration, aber mit wechselnden Ammoniakkonzentrationen bedeutend abnehmen, wenn die Ammoniakkonzentration gesteigert wird, und 3) dass die Werte aus Versuchen mit konstantem $\frac{[NH_4Cl]}{[NH_3]}$ sich nicht in dem Masse ändern wie in den beiden ersten Fällen, wenn sowohl die Ammoniumchlorid- als die Ammoniakkonzentration verdoppelt wird; es findet aber doch eine bedeutende Abnahme der Werte statt, je grösser die Konzentration der beiden Stoffe ist. Es besteht aber nicht wie bei dem Karbaminat ein in die Augen springender Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und den Ammoniak- oder Ammoniumchloridkonzentrationen.

Den Verhältnissen bei der Zersetzung des Karbaminats analog, liegt die Annahme sehr nahe, dass die Zersetzung des Karbonats über Kohlensäure zum Kohlendioxyd verlaufen sollte, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, die die Zersetzungsgeschwindigkeit bedingt. Der Hydratation des Kohlendioxyds analog wird es natür-

lich sein, anzunehmen, dass die Geschwindigkeit, mit der die Kohlensäure in diesem Aziditätsbereich anhydriert wird, der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, was sich folgendermassen ausdrücken lässt:

$$\frac{d[H_2CO_3]}{dt} = -k_{H_2CO_3} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]}.$$

Wir erhalten dann

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -k_{H_2CO_3} \cdot \frac{[H_2CO_3]}{[H^+]},$$

und da

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_{H_2CO_3},$$

haben wir, indem die Aktivitätskoeffizienten ausgeschlossen werden,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} \cdot [HCO_3^-].$$

Man kann sich also damit begnügen, zu untersuchen, wie sich die Bikarbonationenkonzentrationen der verschiedenen Lösungen zu den gefundenen Geschwindigkeitskonstanten verhalten. Es war daher notwendig, die Bikarbonatkonzentrationen in den Ammoniumkarbonatlösungen direkt für den Lösungsaugenblick zu berechnen. Die Berechnungen der 0,02 mol. Lösungen bei 0° finden sich in Tab. 64. Die Berechnungen wurden ausgeführt mittels

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]f_a}{[NH_4^+]f_a[CO_3^{--}]f_a^2} = 10^{+0,57}$$

bei annäherungsweiser Berechnung, indem

$$[NH_4^+] = [NH_4Cl]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{--}]$$

und

$$[NH_3] = [NH_3]_{\text{Lösungsmittel}} + [HCO_3^-].$$

Tabelle 64.

0,02 mol. Ammoniumkarbonatlösungen bei 0° im Lösungsaugenblick.

$\Rightarrow NH_3$ Millimolare Konzentrationen.

$\downarrow$ NH_4Cl		0	0,05	0,10	0,20	0,40
	NH_3	...	61	...	...	403
	NH_4^+	...	29	...	...	36
0	HCO_3^-	...	11	...	...	3
	CO_3^{--}	...	9	...	...	16
	$H^+ \cdot 10^7$	...	0,48	...	...	0,09
	NH_3	18	64	...	209	
	NH_4^+	72	76	...	81	
0,05	HCO_3^-	18	14	...	9	
	CO_3^{--}	2	6	...	11	
	$H^+ \cdot 10^7$	4,0	1,18	...	0,39	
	NH_3	...	...	113	211	
	NH_4^+	...	...	126	129	
0,10	HCO_3^-	...	...	13	11	
	CO_3^{--}	...	...	6	9	
	$H^+ \cdot 10^7$	...	...	1,11	0,61	
	NH_3	19	67	115	213	409
	NH_4^+	221	223	225	227	231
0,20	HCO_3^-	19	17	15	13	9
	CO_3^{--}	1	3	5	7	11
	$H^+ \cdot 10^7$	11,6	3,34	1,95	1,07	0,56
	NH_3	...	...	...	214	
	NH_4^+	...	...	...	426	
0,40	HCO_3^-	...	...	...	14	
	CO_3^{--}	...	...	...	6	
	$H^+ \cdot 10^7$	...	...	...	1,98	

Um eine bessere Übersicht über das Material zu gewinnen, sind die k_2-Werte und die Prozentsätze des Karbonats, die als Bikarbonat vorhanden sind, nebst dem Verhältnis $k_2/[HCO_3^-]$ in Tab. 65 zusammengestellt.

Tab. 65 zeigt, dass die Verhältnisse $k_2/[HCO_3^-]$ sich um einen mittleren Wert von 0,40 gruppieren, jedoch gewissen

Tabelle 65.

$\gg\rightarrow NH_3$ 0,02 mol. Ammoniumkarbonatlösungen bei 0°.

$\downarrow NH_4Cl$

		0	0,05	0,10	0,20	0,40
0	k_2	...	0,0047	...	...	0,0012
	% HCO_3^-	...	54,1	...	...	17,5
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,44	...	...	0,34
0,05	k_2	...	0,0074	...	0,0032	
	% HCO_3^-	89,4	70,7	...	44,3	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,52	...	0,36	
0,10	k_2	...	...	0,0058	0,0041	
	% HCO_3^-	...	...	67,5	53,4	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	...	0,43	0,38	
0,20	k_2	...	0,0105	0,0076	0,0050	0,0032
	% HCO_3^-	95,0	84,4	76,0	62,9	47,2
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	0,62	0,50	0,40	0,34
0,40	k_2	...	...	...	0,0066	
	% HCO_3^-	...	...	...	72,3	
	$k_2/[HCO_3^-]$	...	...	...	0,46	

kleineren Schwankungen unterworfen sind. Wenn die angenommene Hypothese zutrifft, hätte das Verhältnis konstant sein sollen, wir finden aber hier genau dasselbe, wie bei dem Karbaminat, nämlich dass der Prozess um so schneller verläuft, je mehr Ammoniumchlorid und je mehr Wasserstoffionen die Lösung enthält, was sich deutlich aus einem Vergleich der Werte in den senkrechten Reihen miteinander und einem Vergleich der Werte der wagerechten Reihen miteinander zu erkennen gibt. Inwiefern diese Abweichung von der Hypothese eine reale ist oder nicht, lässt sich nicht leicht sagen, aber der Unterschied der Zahlen ist doch kaum grösser, als dass er sich zum grössten Teil aus Fehlern erklären lässt. Erstens können

die Bikarbonationenkonzentrationen ungenau berechnet worden sein, indem der benutzte Wert von $K_{(NH_4)_2CO_3}$ $10^{+0,57}$ vielleicht nicht ganz richtig ist; bei Benutzung eines etwas kleineren Wertes werden selbstverständlich alle Bikarbonationenkonzentrationen kleiner, es findet aber ein Ausgleich statt, indem sie in der alkalischen Flüssigkeit am meisten vermindert werden. Zweitens kann in den k_2-Werten, mit denen operiert wird, ein bedeutender Fehler liegen, da sie alle aus Versuchen von der Karbaminatseite berechnet worden sind, und die zur Berechnung von k_2 benutzten Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ sind ja in den Versuchen, die inbezug auf Ammoniak nur 0,05 mol. und 0,10 mol. waren, nur mittlere Werte von Zahlen, die gewissen kleineren Schwankungen unterworfen sind; ein falscher Wert von $\frac{1}{t}\log\frac{Ka}{Ka-(1+K)x}$ beeinflusst ja den Wert von k_2 in hohem Grade, da das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht weit nach der Karbonatseite verschoben liegt; es sind in Tab. 65 eben diese Werte — die Werte der am schwächsten ammoniakalischen Lösungen — die unter sich die grössten Divergenzen aufweisen.

In Anbetracht dieser Umstände darf man wohl sagen, dass der angenommene Ausdruck der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}}\cdot[HCO_3^-]$$

in grober Annäherung mit der Wirklichkeit übereinstimmt. Der Ausdruck kann etwas umgewandelt werden, indem

$$\frac{[NH_3][HCO_3^-]}{[NH_4^+][\text{Karbonat}-HCO_3^-]} = K_{(NH_4)_2CO_3};$$

hieraus erhält man

$$[HCO_3^-] = \frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}{[NH_3] + [NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}.$$

Dieser Wert ergibt, in den Geschwindigkeitsausdruck eingesetzt,

$$\frac{d[\text{Karbonat}]}{dt} = -\frac{k_{H_2CO_3}\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}{K_{H_2CO_3}} \cdot \frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]}{[NH_3] + [NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}.$$

Da der Bruch $\frac{[NH_4^+]}{[NH_3] + [NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}$ in den Versuchsreihen, in denen die Ammoniumionen- und die Ammoniakkonzentrationen wohl definiert sind, als eine Konstante betrachtet werden kann, konnte man die Geschwindigkeitskonstanten im voraus berechnen; leider ist aber $K_{H_2CO_3}$ nur annäherungsweise und der Wert von $k_{H_2CO_3}$ gar nicht bekannt. Der Wert von $k_{H_2CO_3}$ muss, da man die Geschwindigkeitskonstante des reziproken Prozesses, k_{CO_2}, kennt, berechnet werden können, sobald man eine zuverlässige Konstante des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd und Kohlensäure besitzt.

Tab. 66 enthält eine Zusammenstellung der Kohlendioxydmolaritäten in 0,02 mol. Karbaminatlösungen im Lösungsaugenblick, der Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonatlösungen im Lösungsaugenblick und der Kohlendioxydmolaritäten und Kohlensäuremolaritäten in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminat-Gleichgewichtslösungen. Die meisten Werte sind anderen Tabellen entnommen. Die Kohlensäuremolaritäten sind jedoch neu und aus

$$[H_2CO_3] = \frac{[H^+]\,f_a\,[HCO_3^-]\,f_a}{K_{H_2CO_3}}$$

berechnet, wo $K_{H_2CO_3}$ dem wahrscheinlichsten der vorhandenen Werte, $5\cdot 10^{-4}$, gleichgesetzt ist. Die Kohlensäure-

Tabelle 66.

$[CO_2]$ und $[H_2CO_3]$ in 0,02 mol. reinen Karbaminatlösungen, in 0,02 mol. Karbonat-Karbaminatlösungen in Gleichgewicht und in 0,02 mol. reinen Karbonatlösungen.

$\rightarrow NH_3$

$\downarrow NH_4Cl$		0			0,05			0,10			0,20			0,40		
		Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat	Karbaminat	Gleichgewicht	Karbonat
0	$CO_2 \cdot 10^5$	..	...	...	1,64	0,14	0	...	...	...	...	...	...	0,026	0,007	0
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	0	6,1	6,9	...	...	...	...	...	...	0	0,29	0,40
0,05	$CO_2 \cdot 10^5$	288	1,81	0	4,66	0,38	0	...	...	...	0,29	0,07	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	0	80,9	81,1	0	16,9	18,4	...	...	...	0	2,9	3,8			
0,10	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	...	...	...	1,78	0,28	0	0,44	0,11	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	...	...	...	0	12,5	15,1	0	5,0	6,6			
0,20	$CO_2 \cdot 10^5$	380	4,31	0	11,36	0,97	0	2,84	0,47	0	0,71	0,19	0	0,18	0,07	0
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	0	193	193	0	43,5	49,2	0	21,2	25,9	0	8,5	11,5	0	3,1	4,5
0,40	$CO_2 \cdot 10^5$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	1,10	0,33	0			
	$H_2CO_3 \cdot 10^{10}$	...	...	...	...	...	...	...	...	...	0	14,9	20,4			

molaritäten können also nur beanspruchen, von der richtigen Grössenordnung zu sein.

Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit.

Bei 0° wird das Karbaminat sehr langsam zersetzt; wir verfügen daher nur über eine Versuchsreihe bei 0°, die übrigen wurden bei 18° angestellt. Werden die Versuchswerte nach dem Geschwindigkeitsausdruck eines monomolekularen, vollständig verlaufenden Prozesses, $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$, berechnet, so erhält man fast konstante Werte; in ein paar Versuchsreihen liegt jedoch eine Andeutung einer Veränderung der Werte vor, und diese Veränderung rührt sicherlich davon her, dass die Hydroxylionenkonzentration abnimmt, allmählich wie das Karbaminat zu Karbonat wird. In den Tabb. 67 und 68 sind die mittleren Werte von $\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$ zusammengestellt.

Tabelle 67.

NH_2COONH_4 in NaOH bei 0°.

Molarität von NH_2COONH_4	Molarität des Lösungsmittels von NaOH	$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
0,05	0,15	0,00100

Tabelle 68.

NH_2COONH_4 in NaOH bei 18°.

Molarität von NH_2COONH_4	Molarität des Lösungsmittels von		$\frac{1}{t}\log\frac{a}{a-x}$
	NaOH	NH_3	
0,05	0,15	0	0,0260
0,05	1,00	0	0,00164
0,02	0,10	0	0,0299
0,02	0,10	0,40	0,0228

Aus den Tabellen geht hervor, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei 18° etwa 26mal so gross ist wie bei 0°, und dass die Zersetzungsgeschwindigkeit bei derselben Temperatur abnimmt, wenn die Natriumhydroxydmenge vermehrt wird; wenn die Natriumhydroxydkonzentration etwa 10mal so gross wird, wird die Zersetzungsgeschwindigkeit etwa 15mal so klein.

Für diese Versuche wollte es nicht gelingen, einen wahrscheinlichen Reaktionsweg zu finden. Die Hypothese, die sich für ammoniumchlorid-ammoniakhaltige Flüssigkeiten als fruchtbar erwies, vermag die Verhältnisse hier nicht zu erklären, was aus den beiden letzten Versuchen in Tab. 68 deutlich hervorgeht, wo die Natriumhydroxydmolarität des Lösungsmittels in beiden Fällen 0,10 war; in dem letzten Versuch ist aber das Lösungsmittel zugleich 0,40 n inbezug auf Ammoniak; das heisst, dass beide Flüssigkeiten im Lösungsaugenblick 0,08 mol. inbezug auf freies Natriumhydroxyd werden, während die eine Flüssigkeit zugleich 0,02 mol. inbezug auf Ammoniak und die andere zugleich 0,42 mol. inbezug auf Ammoniak wird. Sollte die Hypothese auch hier in ihrem vollen Umfang gelten — d. h. sowohl in betreff der momentanen Dissoziation des Karbaminats als in betreff der umgekehrten Proportionalität der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds zur Wasserstoffionenkonzentration — so bewahrt der Ausdruck

$$\frac{d\,[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\,\frac{[NH_2COO^-]}{[NH_3]}$$

noch immer seine Gültigkeit. Wenn dies der Fall ist, müsste der 0,42 mol. Ammoniakversuch also eine Geschwindigkeitskonstante ergeben, die 21mal kleiner wäre als die des 0,02 mol. Ammoniakversuchs; die Versuche zeigen

aber, dass man ungefähr die gleichen Konstanten erhält. Diese Konstanten müssten zudem dieselbe Grösse haben wie bei den Versuchen in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Flüssigkeit von ähnlicher Ammoniakkonzentration; nach den Werten in Tab. 60 hätte man Konstanten der Grösse 0,16 und 3,0 erwarten sollen; die Versuche ergeben aber 0,0228 bzw. 0,0299. — Falls die Hypothese richtig wäre, hätte man auch erwarten sollen, dass alle Lösungen, die inbezug auf Ammoniumkarbaminat von derselben Molarität sind, ohne Rücksicht darauf, wie viel Natriumhydroxyd in der Lösung vorhanden ist, die gleiche Geschwindigkeitskonstante ergeben würden.

Wenn man auch annimmt, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds in so stark alkalischen Flüssigkeiten der Wasserstoffionenkonzentration nicht umgekehrt proportional ist, aber dennoch in Lösungen derselben Wasserstoffionenkonzentration die gleiche ist, so erklärt sich nicht die Tatsache, dass die Geschwindigkeitskonstanten aus Lösungen, die gleichviel Karbaminat und gleichviel Natriumhydroxyd, aber verschiedene Mengen Ammoniak enthalten, ungefähr gleich gross sind; denn in solchen Lösungen ist die Kohlendioxydmenge der Ammoniakmenge umgekehrt proportional, was sich aus

$$[CO_2] = K_{Diss.} \frac{[NH_2COO^-][NH_4^+]}{[NH_3]^2}$$

$$= \frac{K_{Gleichgewicht}}{K_{(H_2CO_3 \quad CO_2)}} \cdot \frac{[NH_2COO^-][H^+]}{[NH_3]}$$

ergibt.

Die Versuche in saurer Flüssigkeit zeigten, dass, wenn zu einer kohlendioxydhaltigen Ammoniumsalzlösung Natriumhydroxyd gesetzt wird, je nach der zugesetzten Natriumhydroxydmenge, 15—50 % des Kohlendioxyds

in Karbaminat, der Rest aber in Karbonat übergehen. Diese Versuche deuten darauf, dass in diesem alkalischen Bereich die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd und Ammoniak Karbaminat bilden, und die Geschwindigkeit, mit der Kohlendioxyd hydratisiert wird, von derselben Grössenordnung sind, und man darf in dem Falle hier von einer Zeiterscheinung bei der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats nicht absehen.

Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess $CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$.

Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds.

Die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds ist von mehreren Forschern untersucht worden. Mc Bain[1] ist der erste, der darauf aufmerksam machte, dass die Neutralisation des Kohlendioxyds nicht momentan verläuft. Darauf folgen Arbeiten von Vorländer & Strube[2], von Thiel[3], von Thiel & Strohecker[4], von Strohecker[5] und von Lotte Pusch[6]; aus den meisten dieser Arbeiten geht hervor, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds um so grösser ist, je basischer die Lösung ist; die Untersuchungen wurden im wesentlichen in Lösungen von Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Ammoniak angestellt.

Lotte Pusch misst die Veränderungen des Leitungsvermögens bei allmählich vorwärts schreitender Hydratation. Sie berechnet ihre Resultate in einer nicht ganz ein-

[1] Journ. of the Chem. Soc. **101** (1912) 814.
[2] Ber. **46** (1913) 172.
[3] Ber. **46** (1913) 241 und 867.
[4] Ber. **47** (1914) 1061.
[5] Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. **31** (1916) 121.
[6] Zeitschr. f. Elektrochemie **22** (1916) 206.

wandfreien Weise, aber auch davon abgesehen ist es zweifelhaft, ob man überhaupt aus ihren Versuchen ein zuverlässiges quantitatives Resultat erzielen kann.

Thiel & Strohecker arbeiten mit kolorimetrischen Methoden, und ihre letzte und beste Methode bezweckt im Prinzip die Messung der Zeiten, welche beansprucht werden, bis das Verhältnis $[HCO_3^-]:[CO_3^{--}]$ in den Mischungen von Natriumhydroxyd (oder Natriumkarbonat) und Kohlendioxyd dem Verhältnis zwischen $[HCO_3^-]:[CO_3^{--}]$ in einer Standardlösung von Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat gleich wird; dies Verhältnis ist ja der Wasserstoffionenkonzentration proportional. Wenn sie nun die Anfangskonzentrationen der reagierenden Stoffe kennen, können sie leicht berechnen, wie viel Kohlendioxyd hydratisiert worden ist, wenn $[HCO_3^-]:[CO_3^{--}]$ in der Geschwindigkeitslösung die und die Grösse erreichen, wie es auch nicht schwer ist, einen Ausdruck dafür aufzustellen, wie die Hydroxylionenkonzentration während des Versuches schwankt. Indem sie annehmen, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds proportional ist mit der Kohlendioxyd- und Hydroxylionenkonzentration, haben sie Material genug zur Berechnung der Konstante in dem folgenden Ausdruck:

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k[CO_2][OH^-].$$

Die von Strohecker gefundenen Werte der Konstante schwanken bedeutend; er hat Werte von 200, 1500 und 7000 bei 4°, je nachdem er die Zeit gemessen hat, die nötig ist, um in den Geschwindigkeitsversuchen die p_H-Werte 10, 9,5 und 8,5 zu erreichen. Inwiefern diese grossen Unterschiede etwas Reelles bedeuten, ist zweifelhaft. Die Thiel-Stroheckersche Methode zum Eindringen in das Pro-

blem ist zwar theoretisch betrachtet richtig und sehr schön, muss aber in der Praxis sehr schwer und unsicher sein, was auch aus Stroheckers Versuchsmaterial hervorgeht. So sinkt p_H in einem seiner Versuche von 9,55 auf 9,50, wenn $[HCO_3^-] : [CO_3^{--}]$ um etwa 4mal grösser wird, während p_H theoretisch ganz bis auf 8,95 sinken sollte. Die angeführten Werte der Konstante können aber wohl als eine Angabe der Grössenordnung betrachtet werden.

Strohecker hat auch einige Versuche über die Hydratationsgeschwindigkeit in Ammoniakwasser, und aus diesen Versuchen berechnet er auch die Geschwindigkeitskonstante, lässt aber im Ausdruck der Hydroxylionenkonzentration unberücksichtigt, dass jedenfalls zu Anfang des Geschwindigkeitsversuches das meiste vom Ammoniak wahrscheinlich als Karbaminat vorhanden ist, das dann in Kohlendioxyd und Ammoniak dissoziiert wird, allmählich wie das Kohlendioxyd hydratisiert wird.

Da wir während der Arbeit zur Klarlegung der Reaktionswege, auf denen das Karbaminat zersetzt wird, einer genaueren Kenntnis der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds bedurften, stellten wir untenstehende Versuche an. Wir haben bereits wiederholt gesehen, dass in Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser praktisch gesprochen quantitativ in Karbaminat umgewandelt wird. Dies Verhältnis ist auch hier zum Nachweis davon angewandt worden, wie schnell Kohlendioxyd in verdünntem Natriumhydroxyd, Natriumkarbonat und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat verschwindet — d. h. hydratisiert wird. Kontrollversuche mit reiner Bikarbonatlösung und Kohlendioxydwasser zeigten, dass die Methode brauchbar ist, wenn sie auch nicht ganz quantitativ ist, indem in solchen Mischungen fast

nie mehr als etwa 85 % des zugesetzten Kohlendioxyds zu finden war; ein wenig Kohlendioxyd muss notwendigerweise bei der Vermischung entwichen sein, aber kaum 15 %; wo der eventuelle Rest geblieben ist, darauf werde ich hier nicht eingehen, da sämtliche Versuche in diesem Abschnitt mit sehr primitiver Versuchstechnik ausgeführt wurden. Bei einer entwickelteren Versuchstechnik, welche die Zeit mir nicht ermöglichen wollte, wird die Methode hoffentlich genauere Resultate ergeben können.

In den Versuchen war die Temperatur stets 0°, abgesehen von einem einzelnen Versuch, wo sie 18° betrug; diesen Versuch werden wir zu allerletzt besprechen. Die Vermischung geschah in einem Erlenmeyerkolben oder einem Pulverglas von etwa 500 cm^3 bei gleichzeitigem Schwenken mit der Hand.

Zu 100 cm^3 0,043 mol. Kohlendioxydwasser wurden 100 cm^3 Natriumhydroxyd verschiedener Stärke und 5 Sek. später 50 cm^3 15 n Ammoniakwasser gesetzt. Sowohl die Karbaminatmenge als die gesamte Karbonat-Karbaminatmenge der Reaktionsflüssigkeit wurde bestimmt, und die letztere von diesen Bestimmungen zeigte, dass von dem Kohlendioxyd nur 5 % entwichen und verloren gegangen waren. In Tab. 69 sind die Prozentsätze von Kohlendioxyd berechnet, die nach 5 Sek. noch nicht hydratisiert waren.

Tab. 69 zeigt, dass die Hydratation in Natriumhydroxyd sehr schnell vonstatten geht. Es ist nicht sicher, dass die Resultate, die man in den beiden ersten Versuchen findet, etwas Reelles bedeuten; wahrscheinlich ist die Hydratation vollständig. In dem Versuch mit dem schwächsten Natriumhydroxyd findet man viel mehr — 23 % — unhydratisiertes Kohlendioxyd; daraus kann man aber nicht schliessen, dass die Hydratationsgeschwindig-

Tabelle 69.

100 cm³ 0,043 mol. Kohlendioxydwasser + 100 cm³ NaOH verschiedener Konzentration; 0°. 5 Sekunden.

Molarität von NaOH	Nicht hydratisierte % CO_2
0,20	2
0,10	3
0,05	23

keit in Natriumhydroxyd mit der Natriumhydroxydkonzentration abnimmt, denn das gesamte Natriumhydroxyd ist bereits in Karbonat umgewandelt, wenn 60 % des Kohlendioxyds hydratisiert worden sind; die verhältnismässig langsame Hydratationsgeschwindigkeit in Karbonatlösungen beginnt dann, sich geltend zu machen.

Um die Hydratation zu verlangsamen und um einige Flüssigkeiten zu erhalten, in denen p_H von ähnlicher Grösse ist wie in den Ammoniumkarbaminatlösungen, ging ich zu Versuchen mit Natriumkarbonat- und Natriumkarbonat-Natriumbikarbonatlösungen über.

In Tab. 70 sind 3 Versuchsreihen zusammengestellt; sie sind gleichzeitig ausgeführt worden, und zwar mit demselben Kohlendioxydwasser, dessen Molarität im Laufe der Versuche von 0,038 auf 0,036 sank. Die Nummern der Tabelle geben die Reihenfolge an, in der die Versuche angestellt wurden. In Versuchsreihe A wurden zu 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat 50 cm³ Kohlendioxydwasser gesetzt; statt 50 cm³ 0,1 mol. Natriumkarbonat wurden in Versuchsreihe B 50 cm³ einer Lösung angewandt, die 0,08 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,02 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war, und in Versuchsreihe C eine Lösung, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Wenn dass Kohlendioxyd die

erwünschte Zeit mit der alkalischen Flüssigkeit in Berührung gewesen war, wurden 25 cm^3 15 n Ammoniakwasser zugesetzt; darauf wurde das Karbonat mit 10 cm^3 0,85 mol. Baryumchlorid gefällt; um ein blankes Zentrifugat zu erhalten, war es notwendig, 5 cm^3 2 n Natriumhydroxyd zuzusetzen. Die Flüssigkeit betrug dann im ganzen 140 cm^3. Die Karbaminatmenge in 75 cm^3 Zentrifugat wurde bestimmt; die äquivalenten Mengen 0,1 n Säure sind in Tab. 70 angeführt.

Tabelle 70.

A. 50 cm^3 0,038 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm^3 0,1 mol. Na_2CO_3.
B. 50 - — — — + 50 cm^3 0,1 mol. Na_2CO_3-$NaHCO_3$ ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = 8/2$).
C. 50 - — — — + 50 cm^3 — — (— $= 6/4$).

Zeit	A				B				C			
	Nr.	cm^3 Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm^3 Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2	Nr.	cm^3 Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm^3 Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2	Nr.	cm^3 Säure: Beim Titrieren verbraucht	cm^3 Säure: korr.	Nicht hydratisierte % CO_2
5 Sek...	1	9,05	8,40	53	2	11,30	10,65	67	3	14,30	13,65	86
10 - ..	4	6,80	6,15	39	5	9,10	8,45	53	6	11,40	10,75	68
20 - ..	7	4,60	3,95	25	8	6,30	5,65	36	9	8,90	8,25	52
40 - ..	10	2,50	1,85	12	11	3,95	3,30	21	12	6,10	5,45	34
80 - ..	13	1,95	1,30	8	14	2,60	1,95	12	15	4,30	3,65	23
3 Min...	16	1,40	0,75	5	17	1,55	0,90	6	18	2,15	1,50	9
6 - ..					19	1,50	0,85	5	20	1,55	0,90	6
12 - ..									21	1,50	0,85	5

Bevor ich zur Diskussion der Versuche von Tab. 70 übergehe, möchte ich auf Tab. 71 aufmerksam machen, welche Angaben darüber enthält, wie sich die Wasserstoffionenkonzentration — mit allmählich fortschreitender Hydratation — in den drei Versuchsreihen ändert. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung ausgeführt worden,

dass während des Versuches kein Kohlendioxyd entwichen ist. Die Wasserstoffionenkonzentration wurde aus $\frac{[H^+]\,f_a\,[CO_3^{--}]\,f_a^2}{[HCO_3^-]\,f_a} = 10^{-10,59}$ berechnet, indem $-\log f_a$ gleich $0,3\sqrt{0,09}$ gesetzt worden ist, wo 0,09 den mittleren Wert der Ionenkonzentrationen der 3 Lösungen bezeichnet.

Tabelle 71.

Die Veränderungen von [H+] — bei allmählich fortschreitender Hydratation — in den in Tab. 70 enthaltenen Versuchsreihen.

Nicht hydratisierte % CO_2	A.	B.	C.
100	$0,017 \cdot 10^{-10}$	$0,12 \cdot 10^{-10}$	$0,32 \cdot 10^{-10}$
90	0,037 —	0,17 —	0,43 —
80	0,078 —	0,23 —	0,50 —
70	0,12 —	0,30 —	0,62 —
60	0,17 —	0,37 —	0,74 —
50	0,22 —	0,45 —	0,89 —
25	0,37 —	0,71 —	1,4 —
0	0,58 —	1,1 —	2,4 —

Aus den Geschwindigkeitsversuchen in Tab. 70 sieht man, dass um so weniger Säure von der dem Karbaminat äquivalenten Baryumkarbonatmenge verbraucht worden ist, je geringer die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung war, d. h. um so schneller geht die Hydratation von statten. Sonderbar ist es nur, dass die drei Versuchsreihen alle mit einem Säureverbrauch von 1,5 cm^3 schliessen. Es wurden daher 4 Kontrollversuche angestellt. Zu 50 cm^3 jeder der drei 0,1 mol. Karbonat- oder Karbonat-Bikarbonatlösungen, die zu den 3 Versuchsreihen angewandt worden waren, wurden je 50 cm^3 Wasser und darauf Ammoniak, Natriumhydroxyd und Baryumchlorid gesetzt, ganz wie in den Geschwindigkeitsversuchen, worauf die

Mischungen zentrifugiert wurden; 75 cm^3 jedes Zentrifugates ergaben mit 0,65 cm^3 0,1 n Salzsäure äquivalentes Baryumkarbonat. 50 cm^3 reines 0,1 mol. Natriumbikarbonat ergaben, in ganz derselben Weise behandelt, 0,85 cm^3 0,1 n Salzsäure verbrauchendes Baryumkarbonat. Sämtliche Säurezahlen der Tabelle sind daher um 0,65 herabgesetzt worden; diese korrigierten Werte finden sich auch in der Tabelle; trotz der Korrektion bleibt aber doch etwa 1 cm^3 0,1 n Säure übrig, was nicht zu erklären ist; es ist kaum denkbar, dass die Hydratation nicht beendigt worden sei; das müssen aber weitere Versuche entscheiden können. Zur Berechnung der prozentischen Menge von Kohlendioxyd, die zu den verschiedenen Zeiten noch nicht hydratisiert war, wählte ich folgendes Verfahren. 50 cm^3 0,1 mol. Natriumbikarbonat + 50 cm^3 Kohlendioxydwasser (0,038 mol.) wurden in ganz derselben Weise behandelt wie bei den Geschwindigkeitsversuchen; 75 cm^3 Zentrifugat ergaben Baryumkarbonat, das einem Säureverbrauch von 16,7 cm^3 0,1 n Salzsäure, korrigiert 15,85 cm^3 entspricht. Die Prozentzahl wurde dann durch Multiplikation der korrigierten Säurezahlen mit $\frac{100}{15{,}85}$ berechnet und kann naturgemäss keine grosse Genauigkeit beanspruchen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass ein Fehler von gegen 10 Einheiten im Prozentsatz vorliegt, der aber in sämtlichen 3 Versuchsreihen in derselben Richtung liegen muss.

Einige Tage später wurden einige Geschwindigkeitsversuche von 5 Sekunden mit doppelt so grossen Flüssigkeitsmengen wie sonst angestellt. Ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat und 0,043 mol. Kohlendioxydwasser ergab 48 % nicht hydratisiertes Kohlendioxyd, während ein Versuch mit 0,1 mol. Natriumkarbonat-Natriumbikarbonat ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = {}^6/_4$) 75 % ergab; in einem analogen Ver-

such mit reinem Bikarbonat wurden 95 % des zugesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden.

Wenn die Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional, d. h. der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional ist, muss folgende Gleichung

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2} \cdot \frac{[CO_2]}{[H^+]} \qquad (1)$$

gelten. Für die Wasserstoffionenkonzentration in einer Karbonat-Bikarbonatlösung hat man

$$[H^+] = K_{HCO_3^-} \cdot \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{--}]}.$$

Aus der Gleichung $H_2O + CO_2 + Na_2CO_3 = 2NaHCO_3$ sieht man, lass, so oft 1 Mol Kohlendioxyd hydratisiert wird, 1 Mol Karbonation verschwindet und 2 Mol Bikarbonation gebildet werden. Setzen wir nun

a = Anfangskonzentration von CO_2,
b = » » HCO_3^-,
c = » » CO_3^{--} und
x = Konzentration des hydratisierten Kohlendioxyds, so

haben wir in jedem beliebigen Augenblick

$$[HCO_3^-] = b + 2x \text{ und } [CO_3^{--}] = c - x;$$

d. h.

$$[H^+] = K_{HCO_3^-} \cdot \frac{b + 2x}{c - x}. \qquad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}} \cdot \frac{[CO_2](c - x)}{[b + 2x]},$$

oder

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}} \cdot \frac{(a - x)(c - x)}{(b + 2x)}.$$

Diese Gleichung ergibt durch Integration mit Benutzung Briggscher Logarithmen

$$\frac{1}{t}\left[\left(\frac{a+b+c}{c-a}-1\right)\log a-\left(\frac{a+b+c}{c-a}+1\right)\log c-\right.$$
$$\left.-\left(\frac{a+b+c}{c-a}-1\right)\log(a-x)+\left(\frac{a+b+c}{c-a}+1\right)\log(c-x)\right]$$
$$=\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}.$$

Nach dieser Formel sind nun die Werte von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$ in den 3 langen Versuchsreihen berechnet, indem in den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats auf die Hydrolyse des Natriumkarbonats und auf die Kohlensäure keine Rücksicht genommen worden ist, die sich in dem zugesetzten Kohlendioxydwasser befindet; gleichfalls ist die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds nicht auf das Kohlendioxyd korrigiert worden, das während der Vermischung entweicht. Die Resultate finden sich in Tab. 72. Als Zeiteinheit wurde die Sekunde benutzt.

Tabelle 72.

Zeit	A. a = 0,019 b = 0 c = 0,050		B. a = 0,019 b = 0,010 c = 0,040		C. a = 0,019 b = 0,020 c = 0,030	
	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek. . .	53	0,0124	67	0,0168	86	[0,0106]
10 - . .	39	0,0132	53	0,0165	68	0,0172
20 - . .	25	0,0133	36	0,0172	52	0,0177
40 - . .	12	0,0139	21	0,0170	34	0,0190
80 - . .	8	[0,0090]	12	0,0138	23	0,0157
3 Min. . .	5	[0,0054]	6	[0,0094]	9	0,0155
6 - . .			5	[0,0052]	6	[0,0100]
12 - . .					5	[0,0055]

Der Wert von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$ ist auch aus den Versuchen berechnet worden, die in grösserem Masstab ausgeführt waren, und bei denen 95 % des zu reinem Natriumbikarbonat gesetzten Kohlendioxyds wiedergefunden wurden; die gefundenen Prozentsätze von unhydratisiertem Kohlendioxyd sind also in diesen beiden Versuchen zuverlässiger als in den 3 langen Versuchsreihen; wie dort fand bei den Anfangskonzentrationen des Natriumkarbonats und des Natriumbikarbonats keine Korrektion statt, wogegen die Anfangskonzentration des Kohlendioxyds, die ohne Kohlendioxydverlust 0,0215 betragen sollte, gleich 0,021 gesetzt worden ist. Die Resultate finden sich in Tab. 73.

Tabelle 73.

Zeit	A. a = 0,021 b = 0 c = 0,050		C. a = 0,021 b = 0,020 c = 0,030	
	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek. . . .	48	0,0188	75	0,0248

Aus den Tabb. 72 und 73 sieht man, dass die Werte von $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-}$, wie nach der Genauigkeit der Versuche zu erwarten war, keinen besonderen Grad von Konstanz aufweisen; jedenfalls stimmen die Versuchsreihen nicht gut miteinander; der Unterschied der Werte ist jedoch nicht grösser, als die Versuchsfehler es gestatten. Bei der Unsicherheit der Versuche lässt es sich nicht entscheiden, ob dem Umstande, dass die Werte in reinen Natriumkarbonatlösungen etwas kleiner sind als in Karbonat-Bikarbonatlösungen, etwas Reelles zugrunde liegt.

Es ist also nicht ausgeschlossen, vielmehr in hohem Grade wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds in dem untersuchten Aziditätsbereich der Wasserstoffionenkonzentration sehr nahezu umgekehrt proportional oder, was dasselbe besagt, der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional ist.

Setzen wir $k_{CO_2}/K_{HCO_3^-} = 0{,}02$, so haben wir

$$k_{CO_2} = 0{,}02 \cdot K_{HCO_3^-} = 0{,}02 \cdot 10^{-10{,}57} = 10^{-12{,}27}$$

(bei 0°; Zeiteinheit: Sekunde)

und

$k_{CO_2} = 3600 \cdot 10^{-12{,}27} = 10^{-8{,}72}$ (bei 0°; Zeiteinheit: Stunde).

Die von Strohecker bei 4° gefundenen Werte der Konstante waren berechnet, indem die Hydratationsgeschwindigkeit als der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional betrachtet wurde; ich habe dagegen meinen Wert berechnet, indem ich die Geschwindigkeit als der Wasserstoffionenkonzentration umgekehrt proportional betrachtete. Wenn mein Wert ($10^{-12{,}27}$) durch K_{H_2O} ($10^{-14{,}85}$) dividiert wird, erhält man 380, und dieser Wert ist von derselben Grössenordnung wie der Stroheckersche, der zwischen 200 und 7000 schwankt.

Auch bei 18° (± 1°) wurden in derselben Weise wie bei 0° einige Versuche ausgeführt. 50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser wurden mit 50 cm³ Karbonat-Bikarbonatlösung gemischt, die 0,06 mol. inbezug auf Natriumkarbonat und 0,04 mol. inbezug auf Natriumbikarbonat war. Die Resultate sind in Tab. 74 angeführt.

Tab. 74 zeigt, dass die Hydratation bei 18° viel schneller von statten geht als bei 0°. Bei 0° wurde $K_{HCO_3^-} = 10^{-10{,}57}$ gesetzt; der entsprechende Wert bei 18° wird aus der Wärmetönung bei dem Prozess »$HCO_3^- = H^+ + CO_3^{--}$«

Tabelle 74.

50 cm³ 0,037 mol. Kohlendioxydwasser + 50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3-$NaHCO_3$ ($[CO_3^{--}]/[HCO_3^-] = 6/4$). 18°.

Zeit	Beim Titrieren verbrauchte cm³ 0,1 n Säure	Nicht hydratisierte % CO_2	$\frac{k_{CO_2}}{K_{HCO_3^-}}$
5 Sek.....	4,9	30	0,176
10 -	2,9	17	0,165

zu $10^{-10,39}$ berechnet. Bei 18° hat k_{CO_2} also folgende Grössenordnung:

$$k_{CO_2} = 0,17 \cdot 10^{-10,39} \cdot 3600 = 10^{-7,60}$$

(Zeiteinheit: Stunde).

Das Verhältnis $\frac{k^{18°}_{CO_2}}{k^{0°}_{CO_2}}$ ist gleich $\frac{10^{-7,60}}{10^{-8,72}}$, also etwa 13.

Da der Wert von $K_{HCO_3^-}$ in die Berechnung von k_{CO_2} eingeht, kann ein Fehler der gefundenen Werte von k_{CO_2} nicht nur von Versuchsfehlern, sondern auch von einem kleinen Fehler des angewandten Wertes von $K_{HCO_3^-}$ herrühren.

Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure.

Nachdem wir in dem Vorhergehenden einige Aufschlüsse über die Geschwindigkeit der Hydratation des Kohlendioxyds erhalten haben, liegt es nahe, zu fragen, wie es mit dem reziproken Prozess ($H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$) steht. Ich habe über diesen Prozess wenige Versuche bei 0° angestellt, aber in einem ganz anderen Aziditätsbereich als bei der Hydratation des Kohlendioxyds. Sie wurden nach der gewöhnlichen Methode ausgeführt, bei der das Kohlendioxyd durch Ammoniak in Karbaminat um-

gewandelt wird; inwiefern die Kohlensäure (H_2CO_3) mit Ammoniak momentan Karbaminat bilden kann, lässt sich nicht a priori mit absoluter Sicherheit entscheiden; am wahrscheinlichsten ist es aber, dass sie nur Ammoniumkarbonat bildet (vgl. Thiels und meine Hydratationsprozentsätze in Kohlendioxydwasser; meine Zahlen sind etwa doppelt so hoch wie Thiels, was sogar darauf deutet, dass nicht nur die Kohlensäure, sondern auch ein wenig Kohlendioxyd zu Karbonat wird). Unter dieser Voraussetzung werden die gefundenen Karbaminatprozentsätze also angeben, wie viele Prozent H_2CO_3 in CO_2 umgewandelt sind. Die Vermischung fand in einem breiten Zylinderglas statt unter mechanischem Rühren; bei Reaktionszeiten über 5 Sekunden wurde die Mischung jedoch in Erlenmeyerkolben bei gleichzeitiger Schwenkung des Kolbens ausgeführt. Bei der Berechnung der Karbaminatprozentsätze blieb das Kohlendioxyd, das während der Vermischung entwichen ist, unberücksichtigt.

Zunächst wollen wir 2 Versuchsreihen mit Natriumkarbonat und Salzsäure besprechen; in der einen (Tab. 75) wurde ein kleiner Überschuss von Salzsäure, in der anderen (Tab. 76) ein kleiner Unterschuss derselben angewandt.

Tabelle 75.

50 cm^3 0,1 mol. Na_2CO_3 + 52 cm^3 0,2 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm^3 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. . . .	89
3 - . . .	83

Tabelle 76.

50 cm^3 0,1 mol. Na_2CO_3 + 48 cm^3 0,2 n HCl; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm^3 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. . . .	74
1 - . . .	83
2 - . . .	90
3 - . . .	91
5 - . . .	85

Aus Tab. 75 sieht man, dass die befreite Kohlensäure in weniger als 1 Sek. anhydriert wird; die Normalität der Mischung an freier Salzsäure ist 0,004. Aus dem Versuch von Tab. 76, bei dem 4 % weniger Salzsäure angewandt wurden, als zur Befreiung der ganzen Kohlensäure erforderlich ist, sieht man — namentlich in Vergleich mit den Prozentsätzen in Tab. 75 — dass nicht die ganze Kohlensäure, sondern nur etwa 74 % im Laufe von 1 Sek. anhydriert worden sind; nach 2 Sek. ist die Anhydrierung eine vollständige.

Nun war zu hoffen, dass eine Lösung von Azetat und Essigsäure einen noch deutlicheren Effekt ergeben würde, und die Tab. 77 und 78 enthalten 2 Versuchsreihen mit Azetat-Essigsäure, von denen die zweite bereits besprochen worden ist, übersichtshalber aber auch hier wiederholt wird.

Tabelle 77.

50 cm³ 0,1 mol. Na_2CO_3 + 50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf 25 cm³ 0,6 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
3 Sek. . .	36
6 - . .	48
90 - . .	91

Tabelle 78.

50 cm³ 0,1 mol. $(NH_4)_2CO_3$ + 50 cm³ Azetat-Essigsäure; verschiedene Zeiten; darauf 20 cm³ 2 n NH_3.

Zeit	anhydrierte % H_2CO_3
1 Sek. .	7
3 - .	14
10 - .	37
18 - .	51
60 - .	81
180 - .	82

Die bei den Versuchen von Tab. 77 angewandte Azetat-Essigsäure war 0,40 n inbezug auf Essigsäure und 0,20 n inbezug auf Natriumazetat; das Verhältnis Essigsäure-Azetat ist also vor der Vermischung = 2, nach vollendeter

Reaktion = 0,5. Die bei den Versuchen von Tab. 78 angewandte Azetat-Essigsäure hat vor der Vermischung das Verhältnis = 0,54, nach vollendeter Reaktion = 0,18; die Wasserstoffionenkonzentration ist also bei diesen Versuchen kleiner als in den vorigen, und man findet, dass die Anhydrierung viel langsamer vonstatten geht.

Es ist früher erwähnt worden, dass wir die wahre Ionisationskonstante der Kohlensäure nicht genau kennen, dass sie aber bei 10^{-4}—10^{-5} liegt; da die Wasserstoffionenkonzentration in den mit Azetat-Essigsäure angesäuerten Karbonatlösungen etwa 10^{-5} ist, kann man sich kein sicheres Urteil darüber bilden, wie viel von der Kohlensäure unionisiert und wie viel ionisiert vorhanden ist; die gefundenen Werte können daher nicht zur Berechnung einer Geschwindigkeitskonstante der Anhydrierung der Kohlensäure benutzt werden.

Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats.

Bei den vorhergehenden Berechnungen haben wir oft der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\,[CO_3^{--}]} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3} \cdot K_{HCO_3^-}}$$

bedurft, namentlich bei 0° und in einzelnen Fällen bei 18°. Der Wert von K_{NH_3} bei 0° ist mit Sicherheit bekannt, wogegen die für K_{H_2O} bei 0° angegebenen Werte etwas schwankend sind; Werte von $K_{HCO_3^-}$ bei 0° wurden bisher gar nicht angegeben. Ich habe daher eine direkte Bestimmung der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats bei 0° unternommen und den gefundenen Wert bei der Berechnung der Versuche bei 0° benutzt, da für

denselben wahrscheinlich eine grössere Sicherheit erwartet werden darf als für denjenigen, der sich aus den in der Literatur vorliegenden Angaben berechnen lässt.

Die Hydrolysenkonstante bei 18° ist dagegen auf Grund der Literaturangaben berechnet worden.

Die Konstante bei 0°.

Eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung wurde bei 0° stehen gelassen, bis das Karbonat-Karbaminatgleichgewicht sich eingestellt hatte; im Gleichgewicht befanden sich 8 % Karbaminat und 92 % Karbonat. Zu 10 cm^3 dieser Lösung wurde Phenolphtalein gesetzt, und die rote Farbe mit der Farbe von Ammoniumchlorid-Ammoniaklösungen von 0° verglichen, zu denen die gleiche Menge Phenolphtalein gesetzt worden war, und welche die in Tab. 79 angegebene Zusammensetzung hatten.

Tabelle 79.
Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		$\frac{\text{Mol } NH_3}{\text{Mol } NH_4^+}$
NH_4Cl	NH_3	
0,05	0,034	0,68
0,05	0,032	0,64
0,05	0,030	0,60
0,05	0,028	0,56
0,05	0,026	0,52
0,05	0,024	0,48

Bei einigen Bestimmungen zeigte es sich, dass die rote Farbe der Karbonat-Karbaminatlösung zwischen den Farben der beiden Vergleichsflüssigkeiten lag, in denen $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$

gleich 0,60 und 0,64 war, d. h. der Farbe einer Vergleichsflüssigkeit mit $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}62$ entsprach.

In den untenstehenden Berechnungen bezeichnet Index 1 bei der Konzentration eines Stoffes, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Vergleichsflüssigkeit »$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}62$« ist, und Index 2, dass es die Konzentration des betreffenden Stoffes in der Karbonat-Karbaminatlösung ist. Wird

die Konzentration des unionisierten Indikators durch [HJ],
» » » Indikatorions durch $[J^-]$,
der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Vergleichsflüssigkeit durch f_1 und
der Aktivitätskoeffizient eines monovalenten Ions in der Karbonat-Karbaminatlösung durch f_2

bezeichnet, so hat man

$$[J^-]_1 = [J^-]_2 \quad \text{und} \quad [HJ]_1 = [HJ]_2,$$

und da

$$\frac{[J^-]_1 \cdot f_1 \cdot [H^+]_1 \cdot f_1}{[HJ]_1} = K_{HJ} = \frac{[J^-]_2 \cdot f_2 \cdot [H^+]_2 \cdot f_2}{[HJ]_2}$$

hat man $[H^+]_1 \cdot f_1^2 = [H^+]_2 \cdot f_2^2$.

Da ausserdem

$$[H^+]_1 \cdot f_1 \cdot [OH^-]_1 \cdot f_1 = K_{H_2O} = [H^+]_2 \cdot f_2 \cdot [OH^-]_2 \cdot f_2,$$

hat man $[OH^-]_1 = [OH^-]_2$.

Ausserdem ist

$$\frac{[NH_4^+]_1 \cdot f_1 \cdot [OH^-]_1 \cdot f_1}{[NH_3]_1} = K_{NH_3} = \frac{[NH_4^+]_2 \cdot f_2 \cdot [OH^-]_2 \cdot f_2}{[NH_3]_2},$$

was in Verbindung mit der letzten Gleichung

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = \frac{[NH_3]_1}{[NH_4^+]_1} \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}$$

ergibt. Und da $\frac{[NH_3]_1}{[NH_4^+]_1} = 0{,}62$ ist, so hat man zur Berechnung von $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$:

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = 0{,}62 \cdot \frac{f_2^2}{f_1^2}.$$

Die nachfolgenden Berechnungen bezwecken zunächst durch annährungsweise Berechnung die richtigen Werte von f_2, $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$ und dem Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats zu finden und sodann mittels dieser Grössen die Hydrolysenkonstante zu berechnen.

Zur Berechnung von f_1 und f_2 wird $-\log f = 0{,}3\sqrt[3]{c_{ion}}$ benutzt. $-\log f_1^2$ ist daher $= 2 \cdot 0{,}3\sqrt[3]{0{,}05} = 0{,}2211$. Denselben Wert würde $-\log f_2^2$ auch haben, wenn die Karbonat-Karbaminatlösung kein Karbonation enthielte; das tut sie indessen, und eine Schätzung ergab, dass nur etwa 80 % des Ammoniumkarbonats in Ammoniak und Bikarbonation hydrolysiert worden waren, und dass die Ammoniumionennormalität daher zu etwa 0,059 und $-\log f_2^2 = 2.0{,}3\sqrt[3]{0{,}059} = 0{,}2336$ angesetzt werden muss. Dies ergibt

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_1} = 0{,}62 \cdot \frac{10^{-0{,}2336}}{10^{-0{,}2211}} = 0{,}602.$$

Derjenige Bruchteil der gesamten Karbonat-Karbaminatmenge, der in der Gleichgewichtslösung als Karbonat vorhanden ist, ist ja 0,92; bezeichnen wir ferner den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats durch β, so haben wir

$$[NH_3]_2 = 0{,}92 \cdot \beta \cdot 0{,}05$$
$$[NH_4^+]_2 = (1{,}92 - 0.92\,\beta)\,0{,}05,$$

das heisst, dass

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = \frac{0{,}92\,\beta \cdot 0{,}05}{(1{,}92 - 0{,}92\,\beta)\,0{,}05} = 0{,}602;$$

daraus finden wir $\beta = 0{,}784$. Bei den Rechnungen haben wir also einen zu grossen Wert (0,80) von β benutzt; mit $\beta = 0{,}784$ wird $[NH_4^+]_2$ zu 0,05995 und $-\log f_2^2$ zu 0,2348 berechnet. Das Verhältnis $\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2}$ muss dann wieder mit diesem neuen Wert von $-\log f_2^2$ berechnet werden usw.; durch noch eine annährungsweise Berechnung erhalten wir dann die konstanten Werte

$$\frac{[NH_3]_2}{[NH_4^+]_2} = 0{,}6008,\ \beta = 0{,}7833 \text{ und } -\log f_2^2 = 0{,}2348.$$

Man hat dann bei 0°

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{[NH_3]\cdot[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\cdot[CO_3^{--}]} \cdot \frac{f_2}{f_2 \cdot f_2^2} = \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \cdot \frac{0{,}92\,\beta}{0{,}92\,(1-\beta)} \cdot \frac{1}{f_2^2}$$

$$= 0{,}6008 \cdot \frac{0{,}7833}{0{,}2167} \cdot \frac{1}{10^{-0{,}2348}} = 10^{+0{,}57}.$$

Bei der obenstehenden Berechnung von $K_{(NH_4)_2CO_3}$ ist der Einfluss unberücksichtigt geblieben, den die Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats (in Karbaminsäure und Ammoniak) und die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats (in Kohlendioxyd und Ammoniak) auf die Konzentrationen von Ammoniak und Ammoniumion ausüben; dies ist erlaubt, denn aus der Grösse der diesen Prozessen entsprechenden Gleichgewichtskonstanten geht hervor, dass das so entstehende Ammoniak höchstens wenige Promille der gesamten Ammoniakmenge betragen kann.

Wie stimmt nun der gefundene Wert mit demjenigen überein, der sich berechnen lässt? Mac Coy[1] fand in Lö-

[1] American Chem. Journ. 29 (1903) 437.

sungen von 25°, die 0,1 n inbezug auf Natrium waren,

$$\frac{[NaHCO_3]^2}{[Na_2CO_3]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = 5290;$$

dieser Wert muss indessen mit $\frac{0{,}0338}{0{,}0328}$ multipliziert werden, — da Mac Coy statt des Koeffizienten in 0,1 n Salzlösung (0,0328) den Löslichkeitskoeffizienten des Kohlendioxyds in reinem Wasser (0,0338) benutzt hat, — was $5451 = 10^{+3{,}74}$ ergibt. Da der Bruch im Zähler 2 monovalente Ionen und im Nenner 1 divalentes Ion enthält, heben die Aktivitätskoeffizienten einander auf, und man hat dann als gute Annährung

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{--}]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = 10^{+3{,}74}.$$

Seyler & Lloyd[1] finden in etwas verdünnteren Lösungen dasselbe Verhältnis $= 10^{+3{,}85}$ bei 25°. Nun hat man

$$\frac{[HCO_3^-]^2}{[CO_3^{--}]\,[H_2CO_3 + CO_2]} = \frac{K_{(H_2CO_3 + CO_2)}}{K_{HCO_3^-}};$$

setzt man $K_{(H_2CO_3 + CO_2)}$ bei 25° gleich $3{,}50 \cdot 10^{-7} = 10^{-6{,}46}$[2], so wird $K_{HCO_3^-}$ bei 25° nach Mac Coys Wert $= 10^{-10{,}20}$ und nach Seyler & Lloyds Wert gleich $10^{-10{,}31}$.

Diese Werte werde ich nun auf 0° umrechnen. Julius Thomsen[3] bestimmte bei 18° die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 2 Äquivalente Natriumhydroxyd ergeben, zu 20184 Kal. und die Wärmetönung, welche Kohlendioxydwasser und 1 Äquivalent Natriumhydroxyd ergeben, zu 11016 Kal.; das heisst, dass

$$NaHCO_3 + NaOH = Na_2CO_3 + H_2O + 9168 \text{ Kal.}$$

[1] Journ. of the Chem. Soc. **111** (1917) 138.

[2] Kendall; Journ. of the American Chem. Soc. 38 (1916) 1486.

[3] Thermokemiske Undersøgelsers numeriske og theoretiske Resultater (1905).

Berücksichtigt man, dass das Natriumkarbonat hydrolysiert worden ist, und geht man davon aus, dass Julius Thomsen gesättigtes Kohlendioxydwasser (d. h. 0,04 mol.) angewandt hat — was nicht direkt aus seinen »Thermokemiske Undersøgelser« hervorgeht, aber wahrscheinlich ist — so dass die Natriumkarbonatlösung 0,02 mol. geworden ist, so muss man mit einem Hydrolysengrad von 0,07 rechnen; bei der Berechnung des Hydrolysengrades ist $K_{H_2O} = 10^{-14,27}$ und $K_{HCO_3^-} = 10^{-10,31}$ gesetzt. Man hat dann

$$HCO_3^- + OH^- = CO_3^{--} + H_2O + \underbrace{9168 \cdot \frac{100}{93}}_{9858} \text{ Kal.}$$

Ausserdem hat man

$$H^- + OH^- = H_2O + 13780 \text{ Kal.}$$

Diese 2 Gleichungen ergeben

$$HCO_3^- = H^- + CO_3^{--} - 3922 \text{ Kal.}$$

Unter der Voraussetzung, dass die Wärmetönung zwischen 0° und 25° konstant ist, ist

$$\log K_{25} - \log K_0 = \frac{Q}{2{,}303 \cdot R}\left(\frac{1}{T_{25}} - \frac{1}{T_0}\right) = +0{,}26.$$

Bei 0° wird $K_{HCO_3^-}$ also nach Mac Coys Versuch $10^{-10,46}$ und nach Seyler & Lloyds Versuch $10^{-10,57}$. K_{NH_3} bei 0° ist $= 1{,}4 \cdot 10^{-5}$, und wird der Wert $1{,}4 \cdot 10^{-15}$ von K_{H_2O} bei 0° benutzt, so wird $K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{+0,46}$ bzw. $= 10^{+0,57}$ — Werte, die einigermassen mit dem in der Ammoniumkarbonatlösung bestimmten zusammenfallen.

Die Konstante bei 18°.

Auerbach & Picks[1] kolorimetrische Wasserstoffionenbestimmungen in Karbonat-Bikarbonatlösungen ergaben bei

[1] Arbeiten aus d. kaiserl. Gesundheitsamte 38 (1912) 241.

einer im hiesigen chemischen Laboratorium angestellten Neuberechnung mit Aktivitätskoeffizienten einen mittleren Wert für $K_{HCO_3^-}$ von $10^{-10,31}$ bei 18°, und S. P. L. Sørensens[1] elektrometrische Bestimmungen von K_{H_2O} bei einer ähnlichen Neuberechnung $10^{-14,27}$ bei 18°. K_{NH_3} bei 18° ist $= 1{,}75 \cdot 10^{-5} = 10^{-4,76}$. Daraus erhält man

$$K_{(NH_4)_2CO_3} = \frac{10^{-14,27}}{10^{-4,76} \cdot 10^{-10,31}} = 10^{+0,80} \text{ bei } 18°.$$

Von der Stärke der Karbaminsäure.

Über die Stärke der Karbaminsäure liegen keine experimentellen Daten vor. Bei der Deutung der Gleichgewichts- und Geschwindigkeitsversuche war es von Wichtigkeit, die ungefähre Stärke dieser Säure zu kennen, es wurden daher einige diesbezügliche Versuche bei 0° angestellt. Die Untersuchungsmethode besteht erstens in einer kolorimetrischen Bestimmung des Verhältnisses $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ so schnell wie möglich nach Auflösung des Karbaminats, zweitens in der Bestimmung des Gehalts der Lösung an Karbonat, freiem Kohlendioxyd und Karbaminat + freier Karbaminsäure nach Verlauf desselben Zeitraums.

Zu den kolorimetrischen Bestimmungen wurden die in Tab. 80 angegebenen Vergleichsflüssigkeiten angewandt.

Die Vergleichsflüssigkeiten befanden sich in grossen Reagenzgläsern, 60 cm^3 in jedem Glas. Als Indikator wurde Phenolphtalein benutzt. Es kam nun darauf an, das Karbaminat so schnell wie möglich zu lösen; 0,23 g fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat wurden zu 60 cm^3 Wasser gefügt, (das sich in einem Erlenmeyerkolben befand), so dass die Lösung 0,05 mol. wurde. Das fein pulverisierte

[1] Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet 8 (1910) 28.

Tabelle 80.
Zusammensetzung der Vergleichsflüssigkeiten.

Molarität von		Mol NH_3 / Mol NH_4^+
NH_4Cl	NH_3	
0,05	0,009	0,18
0,05	0,008	0,16
0,05	0,007	0,14
0,05	0,006	0,12
0,05	0,005	0,10

Karbaminat löste sich fast momentan, worauf die Lösung in ein grosses Reagenzglas gegossen wurde; etwa $^1/_2$ Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser getan worden war, konnte der Farbenvergleich beginnen. Etwa 10 Versuche ergaben, dass die rote Farbe der Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen wurde, den roten Farben der Vergleichsflüssigkeiten, in denen $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}14$ und 0,16 war, gleich war oder zwischen ihnen lag; der mittlere Wert ist 0,15. Da der Unterschied der Ionenkonzentrationen der Vergleichsflüssigkeit und der Karbaminatlösung sehr gering ist, wird von dem Unterschied der Aktivitätskoeffizienten abgesehen, und 0,15 ist somit auch der Wert von $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ in der Karbaminatlösung.

Nach der Hypothese von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats in Kohlendioxyd und Ammoniak war es wahrscheinlich, dass diese schwach ammoniakalische Lösung ausser Karbonat und Karbaminat + freier Karbaminsäure auch grössere Mengen von freiem Kohlendioxyd enthielt; um die Stärke der Karbaminsäure berechnen zu können, ist es notwendig, über alle Konzentrationen dieser Stoffe im klaren zu sein. Aus dem Abschnitt, der von dem

Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniak handelt, geht nun hervor, dass im Wasser gelöstes Kohlendioxyd bei Zusatz von konzentriertem Ammoniakwasser fast vollständig in Karbaminat umgewandelt wird; wenn die Reaktionsflüssigkeit mit Ammoniak stabilisiert wird, so wird man daher bei der Fällung mit Baryumchlorid nur das als solches vorhandene Karbonat gefällt erhalten, während das in Karbaminat umgewandelte sowie als Karbaminat + Karbaminsäure vorhandene Kohlendioxyd in der Lösung verbleibt. Wird die Lösung dagegen mit reichlichem Natriumhydroxyd stabilisiert, so wird wahrscheinlich — angesäuerten Karbaminatlösungen analog — das meiste Kohlendioxyd in Karbonat umgewandelt werden, und das Baryumkarbonat, das bei Zusatz von Baryumchlorid gefällt wird, wird daher ausser dem ursprünglich vorhandenen Karbonat auch den grössten Teil des Kohlendioxyds enthalten, und in der Lösung wird nur das wirkliche Karbaminat + Karbaminsäure (um eine geringe Menge von Kohlendioxyd vermehrt) zurückbleiben.

Bei den Versuchen wurde 0,01 Mol (0,780 ± 0,002 g) fein pulverisiertes Ammoniumkarbaminat in 200 cm^3 Wasser gelöst, und 1 Min. nachdem das Karbaminat in das Wasser geworfen worden war, wurde die Lösung entweder mit 20 cm^3 15 n Ammoniak oder mit 20 cm^3 4 n Natriumhydroxyd stabilisiert. Zu 100 cm^3 der stabilisierten Flüssigkeit wurde hierauf Baryumchlorid gefügt, wodurch die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit nur einen geringfügigen, flockigen Niederschlag ergab, während die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Lösung einen bedeutend grösseren, flockigen Niederschlag ergab. Der Niederschlag wurde so schnell wie möglich abfiltriert, erst mit Ammoniakwasser und demnächst mit baryumchloridhaltigem Wasser gewaschen und dann titriert.

Frühere Kontrollversuche hatten gezeigt, dass bedeutend geringere Karbonatmengen, als die in den mit Ammoniak stabilisierten Lösungen vorhandenen, in ammoniakalischer Flüssigkeit quantitativ gefällt werden; die Bestimmungen werden sogar etwas zu hoch. Gleichfalls werden die in den mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösungen enthaltenen Karbonatmengen quantitativ gefällt. Zur absoluten Sicherstellung des grossen Unterschieds der Baryumkarbonatmenge, je nachdem mit Ammoniak oder mit Natriumhydroxyd stabilisiert wird, wurden einige neue Kontrollversuche ausgeführt.

Zu einer mit Ammoniak stabilisierten Lösung wurden noch 20 cm^3 Natriumhydroxyd und zu einer mit Natriumhydroxyd stabilisierten Lösung noch 20 cm^3 Ammoniak gefügt. Darauf wurde zu beiden Flüssigkeiten Baryumchlorid gesetzt; die mit Natriumhydroxyd stabilisierte Flüssigkeit ergab reichlichen, flockigen Niederschlag, während die mit Ammoniak stabilisierte vollständig klar blieb. Diese beiden Versuche zeigen, dass die mit Ammoniak stabilisierte Flüssigkeit viel weniger Karbonat enthält als die mit Natriumhydroxyd stabilisierte; etwas Karbonat muss selbstverständlich auch in ersterer Flüssigkeit anwesend sein, wenn aber die Karbonatmenge gering ist, so werden ja — wie bei der Analysenmethode besprochen — leicht übersättigte Lösungen in natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten (die reichlich Elektrolyt enthalten) gebildet. In einem 3. Kontrollversuch wurde erst Baryumchlorid zu einer mit Ammoniak stabilisierten Flüssigkeit gesetzt, wodurch flockiges Baryumkarbonat gefällt wurde; darauf wurden 20 cm^3 Natriumhydroxyd zugesetzt; eine Titration des Niederschlages ergab dieselbe Baryumkarbonatmenge wie in den Versuchen, bei denen nur Ammoniak angewandt wurde.

Die 3 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Ammoniak angewandt worden war, ergaben 2,45, 2,37 und 2,29 % Karbonat; diese Werte sind, wie oben erwähnt, ein wenig zu hoch, und man kommt der Wahrheit näher, wenn der Wert zu 2 % angesetzt wird, das heisst, dass die Lösung vor der Stabilisierung 2 % Ammoniumkarbonat und 98 % Karbaminat + Karbaminsäure + Kohlendioxyd enthalten hat.

Die 2 Versuche, bei denen zur Stabilisierung Natriumhydroxyd angewandt wurde, ergaben dagegen 7,27 und 7,08 % Karbonat, was aber etwa um 0,40 zu hoch ist; setzen wir den Wert = 7 %; werden hiervon 2 % abgezogen, die wirklich als Karbonat vorhanden waren, so erhält man, dass die 0,05 mol. Karbaminatlösung 1 Min. nach der Lösung 5 % freies Kohlendioxyd enthalten hat; dieser Wert muss wahrscheinlich korrigiert werden, da wir früher gesehen haben, dass, wenn zu einer angesäuerten Ammoniumkarbaminatlösung reichliches Natriumhydroxyd gesetzt wurde, 85 % des Kohlendioxyds in Karbonat und 15 % in Karbaminat umgewandelt wurden; wenn hier etwas Ähnliches geschieht, so wird dies besagen, dass in der Lösung tatsächlich 5/0,85 = 5,9 % freies Kohlendioxyd vorhanden gewesen ist.

Wir haben also gefunden, dass eine 0,05 mol. Karbaminatlösung, 1 Min. nachdem das Karbaminat mit dem Wasser in Berührung kam, 2 % Ammoniumkarbonat, 5,9 % Kohlendioxyd und 92,1 % Karbaminat + Karbaminsäure enthält, und dass das Verhältnis $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}15$ ist. Die Lösung ist also 0,00100 mol. inbezug auf Ammoniumkarbonat, 0,00295 mol. inbezug auf Kohlendioxyd und 0,04605 mol. inbezug auf Karbaminat + Karbaminsäure. Welche Mengen der in der Lösung vorhandenen Ammoniaks rühren nun von der Hydrolyse des Ammoniumkarbonats,

von der Dissoziation des Ammoniumkarbaminats und von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats her?

Man hat, wenn β den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats bezeichnet,

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_4^+]\,[CO_3^{--}]\cdot f_a^2} = 0{,}15\cdot\frac{\beta\cdot 0{,}001}{(1-\beta)\cdot 0{,}001\, f_a^2}$$
$$= K_{(NH_4)_2CO_3} = 10^{-0{,}57}.$$

Indem $-\log f_a = 0{,}3\sqrt[3]{0{,}05}$ gesetzt wird, wird β zu 0,94 berechnet. Das Ammoniumkarbonat macht also die Flüssigkeit 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion.

Aus der Gleichung

$$NH_2COO^- + NH_4^+ = 2\,NH_3 + CO_2$$

sieht man, dass die Anzahl Mole Ammoniak, die von der Dissoziation des Karbaminats herrühren, doppelt so gross sein muss wie die Anzahl Mole Kohlendioxyd in der Flüssigkeit; das heisst, dass das von der Dissoziation des Karbaminats herrührende Ammoniak die Flüssigkeit $2\cdot 0{,}00295 = 0{,}00590$ mol. inbezug anf Ammoniak macht.

Indem wir annehmen, dass in der Flüssigkeit fast keine freie Karbaminsäure vorhanden ist — was sich später als richtig herausstellen wird — bekommen wir in der Flüssigkeit die Ammoniumionenmolarität $0{,}04605 + 0{,}00106 = 0{,}04711$, und da das Verhältnis $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}15$ ist, findet man, dass die gesamte Ammoniakmolarität der Flüssigkeit $= 0{,}15\cdot 0{,}04711 = 0{,}00707$ beträgt. Oben sahen wir, dass das Ammoniumkarbonat Ammoniak liefert, das die Flüssigkeit 0,00094 mol. macht, und dass durch die Dissoziation des Ammoniumkarbaminats Ammoniak gebildet wird, das die Flüssigkeit 0,00590 mol. macht; diese beiden Umstände zusammen machen die Flüssigkeit 0,00684 mol. inbezug auf Ammo-

niak. Die Differenz zwischen dieser Ammoniakmolarität und der gesamten Ammoniakmolarität der Flüssigkeit ergibt dann die Molarität des von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniaks. Die Differenz beträgt 0,00023; die freie Karbaminsäure der Flüssigkeit besitzt also dieselbe Molarität.

Hieraus wird die Stärke der Karbaminsäure berechnet:

$$\frac{[NH_3]\,[NH_2COOH]}{[NH_4^+]\,[NH_2COO^-]\,f_a^2} = 0{,}15 \cdot \frac{0{,}00023}{(0{,}04605 - 0{,}00023)\,f_a^2}$$

$$= \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_3} \cdot K_{NH_2COOH}}.$$

Setzen wir $K_{H_2O} = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$ und $K_{NH_3} = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$, so haben wir

$$K_{NH_2COOH} = 10^{-7{,}10} \text{ (bei } 0°).$$

Der Natur der Sache gemäss kann dieser Wert keinen hohen Genauigkeitsgrad beanspruchen. In Anbetracht der Ungenauigkeit der Versuche ist es nicht ausgeschlossen, dass K_{NH_2COOH} bis zu 10 mal kleiner sein kann. Um wie viel grösser K_{NH_2COOH} sein kann als $10^{-7{,}10}$, darüber kann man nach diesen Versuchen noch nicht urteilen.

Die Versuche zeigten, dass nach 1 Min. 2 % Karbonat und 5,9 % Kohlendioxyd in einer 0,05 mol. Karbaminatlösung vorhanden waren. Wie stimmt dieses Resultat mit der Theorie überein?

2 % im Laufe von 1 Min. zersetztes Karbaminat gibt $\frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ den Wert 0,528. Gilt auch in dieser nur schwach ammoniakalischen Flüssigkeit die Regel, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats der Ammoniakmenge umgekehrt proportional ist, so wäre nach dem Vergleich mit den Geschwindigkeitsversuchen eine Geschwindigkeitskonstante von 0,40 zu erwarten — möglicherweise

eine etwas grössere, wenn man berücksichtigt, dass die Geschwindigkeitskonstanten bei den Versuchen mit derselben Ammoniakkonzentration geneigt sind, sich umso mehr zu erhöhen, je saurer die Lösung ist.

Auf S. 69 findet sich folgende Gleichung:

$$4x^3-(Kf_a^2-4t)x^2+(t^2+2a\,Kf_a^2+s\,Kf_a^2)x+(a^2+as)\,Kf_a^2 = 0$$

zur Berechnung der freien Kohlendioxydmenge in Karbaminatlösungen. K ist $= K_{Diss.} = 10^{-3,83}$. Mittels dieser Gleichungen kann man berechnen, dass eine 0,05 mol. Ammoniumkarbaminatlösung im Momente der Auflösung so viel Kohlendioxyd enthalten wird, dass die Lösung 0,0036 mol. inbezug auf Kohlendioxyd wird, was einer Dissoziation von 7,2 % des Karbaminats entspricht. Dies ist nun nicht die gesuchte Zahl, sie ist aber zum Vergleich mit dem Wert herangezogen worden, dessen man bedarf — nämlich des Wertes, der die Kohlendioxydmolarität angibt, wenn 2 % Karbaminat in Karbonat umgewandelt worden sind. Diesen Wert erhält man in der folgenden Weise.

Man wird später in den Berechnungen finden, dass $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0,16$ ist; man kann also auch hier den Hydrolysengrad des Ammoniumkarbonats = 0,94 setzen. Man hat dann, — indem die Lösung als eine 0,049 molare Ammoniumkarbaminatlösung betrachtet wird, bei der das Lösungsmittel nicht aus reinem Wasser, sondern aus einer Flüssigkeit besteht, die 0,00094 mol. inbezug auf Ammoniak und 0,00106 mol. inbezug auf Ammoniumion ist, — x (Kohlendioxydmolarität) = 0,0033; das heisst, dass 6,6 % der gesamten Kohlendioxydmenge als freies Kohlendioxyd vorhanden sind. Sieht man von dem von der Hydrolyse

des Ammoniumkarbaminats herrührenden Ammoniak ab, so ist

$$[NH_3] = 0{,}00094 + 2 \cdot 0{,}0033 = 0{,}00754,$$

$$[NH_4^+] = 0{,}049 + 0{,}00106 - 0{,}0033 = 0{,}04676$$

und $$\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 0{,}16.$$

Die Versuche ergaben 0,00707, 0,04711 und 0,15; Theorie und Versuche stimmen einigermassen überein. Da angenommen werden darf, dass dem kolorimetrisch bestimmten Wert von $\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$ und dem experimentell gefundenen Wert des wirklich vorhandenen Karbonats nur sehr geringe Fehler anhaften, sieht man, dass der Theorie — wie den Versuchen — gemäss nur ein geringer Teil des in der Lösung vorhandenen Ammoniaks von der Hydrolyse des Ammoniumkarbaminats herrühren kann.

Ergebnisse.

1. Ammoniumkarbaminat wird durch Überschuss von Säure und durch Überschuss von Natriumhydroxyd vollständig zersetzt.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Karbonat und Karbaminat ein, und der Karbaminatprozentsatz in Lösungen mit derselben gesamten Karbonat-Karbaminatmenge ist um so grösser, je mehr Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak die Lösung enthält. Gleichgewichtslösungen von der Karbonatseite weisen oft einen etwas geringeren Karbaminatprozentsatz auf als Gleichgewichtslösungen von der Karbaminatseite, was seine natürliche Erklärung in dem Umstand hat, dass die Ammoniumkarbonatlösungen, die aus

äquivalenten Mengen Natriumkarbonat und Ammoniumchlorid hergestellt sind, Natriumchlorid enthalten, das die Aktivität der Ionen herabsetzt. In analogen Lösungen ist der Karbaminatprozentsatz bei 18° nur wenig geringer als bei 0°. Die Gleichgewichtskonstante

$$\frac{[NH_3]\,[HCO_3^-]}{[NH_2COO^-]}$$

ist bei 0° zu $10^{-0,48}$ berechnet worden; bei 18° ist sie um etwa 25 % grösser.

2. Mit überschüssiger Säure wird das Karbaminat im Laufe von weniger als 1 Sek. zersetzt; das Reaktionsprodukt ist Kohlendioxyd, nicht Kohlensäure.

In reinen wässrigen Lösungen und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten, lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats annäherungsweise durch

$$\frac{d\,[\text{Karbaminat}]}{dt} = -k\,\frac{[\text{Karbaminat}]}{[NH_3]}$$

ausdrücken, wo k = 0,0028 bei 0°; bei 18° ist k um mindestens 20mal grösser. — Die Geschwindigkeit, mit welcher Karbonat in Karbaminat umgewandelt wird, lässt sich mit grober Annäherung durch

$$\frac{d\,[\text{Karbonat}]}{dt} = -k'\,\frac{[\text{Karbonat}]\,[NH_4^+]}{[NH_3]+[NH_4^+]\cdot K_{(NH_4)_2CO_3}}$$

ausdrücken, wo k′ = 0,027 bei 0° ist; bei 18° ist k′ um mehr als 20mal so gross.

In natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit hat die Zersetzung des Karbaminats einen monomolekularen Verlauf. Die Geschwindigkeitskonstante einer Lösung, deren Natriumhydroxydmolarität etwa 0,1 beträgt, ist bei 0° 0,001. Wenn die Natriumhydroxydmolarität 10mal grösser wird, wird

die Konstante über 10mal kleiner. Bei 18° sind die Konstanten um mindestens 20mal grösser als bei 0°.

3. Es ist wahrscheinlich gemacht worden, dass die 4 Komponenten in dem Prozess

$$NH_2COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows 2\,NH_3 + CO_2$$

sich momentan — oder praktisch gesprochen momentan — in Gleichgewicht miteinander einstellen, und dass die Kohlendioxydmolarität in einer Karbaminatlösung bei 0° durch

$$[CO_2] = 10^{-3,8}\frac{[NH_2COO^-]\,[NH_4^+]\,f_a^2}{[NH_3]^2}$$

ausgedrückt wird.

Bei der Zersetzung des Karbaminats mit Überschuss einer Säure wird dasselbe Gleichgewicht momentan ganz nach rechts verschoben.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass die Zersetzung des Karbaminats in wässriger und in ammoniumchlorid-ammoniakhaltiger Lösung über Kohlendioxyd zur Kohlensäure verläuft, und dass es die Geschwindigkeit dieses Prozesses ist, welche die Zersetzungsgeschwindigkeit des Karbaminats bedingt. Die nach dieser Annahme berechneten Konstanten stimmen genügend mit den experimentell gefundenen überein. — Vieles deutet auch darauf, dass die Bildung des Karbaminats aus Karbonat über Kohlensäure nach Kohlendioxyd verläuft, und dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Bildung vonstatten geht, durch die Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure bedingt ist.

Den Reaktionsweg in den natriumhydroxydhaltigen Flüssigkeiten gelang es nicht zu finden.

4. Die Ionisationskonstante der Karbaminsäure liegt bei 0° etwa bei 10^{-7}.

5. In Lösungen, bei welchen p_H zwischen 10 und 12 liegt, geht die Hydratation des Kohlendioxyds nach folgendem Ausdruck

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = -k_{CO_2}\frac{[CO_2]}{[H^+]}$$

vonstatten, wo k_{CO_2} $10^{-8,7}$ bei 0° ist; bei 18° wurde k_{CO_2} um 13mal grösser gefunden.

6. In salzsauren Lösungen wird die Kohlensäure im Laufe von weniger als 1 Sek. anhydriert. In Azetat-Essigsäure kann die Anhydrierung der Kohlensäure ungefähr 1 Min. beanspruchen, und diese Reaktion geht um so schneller vonstatten, je saurer die Lösung ist.

(Die Konstanten wurden mit der Stunde als Zeitenheit berechnet).

Die obenstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Königl. tierärztlichen und landwirtschaftlichen Hochschule in Kopenhagen ausgeführt. Dem Vorstand des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. phil. Niels Bjerrum, möchte ich für die mannigfachen Anregungen und für sein stetes Interesse, die er mir bei dieser Arbeit zuteil werden liess, meinen besten Dank aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Einleitung. Kurze Übersicht über frühere Arbeiten 3
Die Reinheit einiger der angewandten Stoffe 7
Die angewandte Analysenmethode 10
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in alkalischer Flüssigkeit 20
Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit 23
Versuche in reiner wässriger Lösung und in Flüssigkeiten, die Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthalten .. 25
Über das Verhalten des Kohlendioxyds gegenüber Ammoniakwasser und den Hydratationsgrad von Kohlendioxyd in wässriger Lösung 33
Gasförmiges Kohlendioxyd + Ammoniakwasser 33
Kohlendioxydhaltiges Wasser + Ammoniakwasser 35
Versuche mit Ammoniumkarbaminat und -karbonat in saurer Flüssigkeit 40
Erörterung der Gleichgewichtsversuche 47
Die Versuche bei 0° 48
Die Versuche bei 18° 56
Der Einfluss des Natriumchlorids auf das Gleichgewicht 58
Erörterung der Geschwindigkeitsversuche 60
Die Versuche in saurer Flüssigkeit 60
Die Versuche in reiner wässriger Lösung und in Ammoniumchlorid und (oder) Ammoniak enthaltenden Flüssigkeiten. 60
Von der Karbaminatseite 65
Von der Karbonatseite 75
Die Versuche in natriumhydroxydhaltiger Flüssigkeit 82
Von der Geschwindigkeit bei dem Prozess $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$... 85
Von der Hydratationsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds 85
Von der Anhydrierungsgeschwindigkeit der Kohlensäure 97
Von der Hydrolysenkonstante des Ammoniumkarbonats 100
Von der Stärke der Karbaminsäure 107
Ergebnisse 115

Færdig fra Trykkeriet d. 9. December 1921.

MATHEMATISK-FYSISKE

MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

4. BIND

MED 4 TAVLER

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HOST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL.

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1921—22

INDHOLD

1. Recherches sur l'Équation de Fermat. Par Niels Nielsen.
2. On the stopping power of Lithium for α-Rays. By C. Jacobsen and Johs. Olsen.
3. Nogle Bemærkninger angaaende Interpolation med æquidistante Argumenter. Af N. E. Nørlund.
4. The Principle of the Specific Interaction of Ions. By J. N. Brønsted.
5. En Metode til Bestemmelse af den effektive Modstand i højfrekvente Svingningskredse. Af P. O. Pedersen.
6. Millimètre étalonné par des interférences. Par K. Prytz.
7. On the Lichtenberg Figures Part II. 1. The distribution of the velocity in positive and negative figures. 2. The use of Lichtenberg Figures for the measurement of very short intervals of time. By P. O. Pedersen. With two plates.
8. Re-examination of some Zeolites (Okenite, Ptilolite, etc.). By O. B. Boggild.
9. Über die Konstruktion der Schattenlinien auf horizontalen Sonnenuhren von Tâbit ben Qurra. Von E. Wiedemann und J. Frank.
10. Om elektriske Gnister. I. Gnistforsinkelse. Af P. O. Pedersen. Med 2 Tavler.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 1.

RECHERCHES
SUR
L'ÉQUATION DE FERMAT

PAR

NIELS NIELSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

INTRODUCTION

FERMAT[1], dans une lettre de février 1657, adressée à Frenicle, a énoncé le théorème:

Soit a un positif entier, sans être un carré, il existe une infinité de nombres entiers y pour lesquels l'expression

$$ay^2 + 1 \tag{1}$$

devient un carré.

On voit immédiatement que ce théorème n'est autre chose que celui-ci:

Soit a un positif entier, sans être un carré, l'équation indéterminée du second degré

$$x^2 - ay^2 = 1 \tag{2}$$

admet une infinité de solutions en positifs entiers.

Peu de temps après l'énonciation du problème susdit, lord WILLIAM BROUNCKER en a donné une résolution que JOHN WALLIS[2] a rédigée et publiée le premier, tandis que JOHN PELL l'a fait réimprimer dans une autre publication.[3] Voilà le seul mérite qu'ait acquis PELL dans la théorie de l'équation (2).

[1] Varia opera mathematica, p. 190; Toulouse 1679. Œuvres, t. II, p. 333—334.

[2] Commercium epistolicum; Londres 1658.

[3] RHONIUS: Algebra translated by TH. BRANKER, much altered and augmented; Londres 1668.

Néanmoins, Euler[1] dit, comme introduction à son aperçu de la résolution de l'équation susdite, due à Brouncker:

»Hierzu hat vormals ein gelehrter Engländer, Namens Pell, eine ganz sinnreiche Methode erfunden, welche wir hier erklären wollen.«

Bien que cette remarque soit parfaitement denuée de fondement, l'autorité suprême d'Euler a néanmoins rattaché le nom de Pell à l'équation (2), proposée par Fermat[2], dans la solution de laquelle il n'a acquis aucun mérite, comme le dit très justement Wertheim[3]:

»Sie [l'équation de Fermat] wird jetzt meist noch nach dem Engländer John Pell benannt, durchaus mit Unrecht, da dieser sich nicht das geringste Verdienst um dieselbe erworben hat.«

Malheureusement, la remarque de Wertheim n'est que trop vraie, on attribue encore, le plus souvent, à Pell l'équation de Fermat. On lit par exemple dans les Cours de Lejeune Dirichlet[4]:

»Fermat hat diese Gleichung den Mathematikern zuerst vorgelegt, worauf ihre Lösung von dem Engländer Pell angegeben wurde.«

A cet égard une page d'un volume du *Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik*[5] est très curieuse. En effet, on lit, dans un article: »Geschichte der Fermatschen (so-

[1] Leonhard Eulers vollständige Anleitung zur niederen und höheren Algebra nach der französischen Ausgabe des Herrn de la Grange mit Anmerkungen und Zusätzen herausgegeben von Johann Philipp Grüson, t. II, p. 242; Berlin 1797.

[2] Voir G. Wertheim: Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 402; Brunswick 1902.

[3] Ibid. p. 220.

[4] Vorlesungen über Zahlentheorie, herausgegeben und mit Zusätzen versehen von R. Dedekind, 3e édition, p. 200; Brunswick 1879.

[5] Tome 32 (1901), p. 195.

genannte Pellschen) Gleichung«. Et, dans l'article suivant, un autre collaborateur dit tout bonnement: »Lösungen der Pellschen Gleichung.«

Or, ce maintien opiniâtre du faux nom d'équation de Pell me semble un peu choquant, dans ce Journal si méritant, parce qu'on lit, dans le volume qui précède celui que nous venons de citer:[1]

»Die Gleichung $t^2 - Du^2 = 1$ pflegt noch jetzt die Pell'sche genannt zu werden, obgleich seit langer Zeit feststeht, dass sie sich schon bei Fermat findet, einfach weil der ihr von Euler gegebene Name »Pell'sche Gleichung« sich einmal eingebürgert hat.«

Mais, après cette petite réclamation, résultat peut-être de la publication du livre de M. H. Konen,[2] on ne voit plus, que je sache, dans le *Jahrbuch*, le vrai nom d'équation de Fermat; on applique, au contraire, exclusivement le faux nom d'équation de Pell.

Si un tel exemple de persistance dans l'erreur est donné par un périodique que tout le monde consulte, je ne me flatte pas de pouvoir détourner mes confrères les mathématiciens du chemin battu qu'il suivent en employant l'appellation incorrecte d'équation de Pell, parce que ce nom s'autorise de la remarque erronée d'Euler. Cependant il m'est impossible de passer sous silence, dans l'Introduction de mon Mémoire sur l'équation de Fermat, cette bévue historique, parce qu'il s'agit ici d'un des plus grands géomètres de tous les siècles.

A ce propos il faut citer encore une remarque de feu M. Bachmann[3]:

[1] Tome 31 (1900), p. 189.

[2] Geschichte der Gleichung $t^2 - Du^2 = 1$; Leipsic 1901. (Citation d'après Wertheim: Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 220.)

[3] Niedere Zahlentheorie, t. II, p. 76; Leipsic 1910.

»E. Lucas hat diese Reihen [savoir les deux suites dont les éléments sont les nombres $B_n(2)$ et $2A_n(2)$] als Pellsche Reihen bezeichnet, um das Verdienst zu ehren, welches Pell um die Auflösung der sogenannten Pellschen Gleichung zukomme; gegenwärtig weiss man aber, das dies Verdienst gar nicht nachweisbar ist.«

La résolution générale et rigoureuse de l'équation de Fermat est due à l'illustre Lagrange[1] qui a inventé une méthode ingénieuse, en appliquant la fraction continue, infinie et périodique, qui représente $\sqrt{a}$.

En effet, cette méthode de Lagrange donne à la fois toutes les solutions possibles en positifs entiers de l'équation susdite, et une démonstration aussi élégante que facile des propriétés remarquables de la fraction continue en question, propriétés qui ont été connues par Euler, mais que ce grand géomètre n'a pas pu démontrer.

De plus, la méthode de Lagrange donne non seulement la résolution complète de l'équation de Fermat, mais aussi de cette autre

$$x^2 - ay^2 = -1, \tag{3}$$

pourvu que cette équation soit résoluble en positifs entiers.

Or, en donnant sa méthode remarquable pour résoudre aussi l'équation (3), jusque-là restée inaperçue,[2] Lagrange a présenté aux mathématiciens un problème très difficile, savoir de donner la condition suffisante et nécessaire qui doit être remplie par le nombre a, afin que l'équation (3) soit résoluble en positifs entiers.

A cet égard, Legendre[3] a donné la règle très simple:

[1] Miscellanea Taurinensia, t. 4, p. 41—47; 1766—69. Mémoires de l'Académie de Berlin 1767, p. 165—230 (1769).

[2] Euler dans son Algebra t. II, p. 247—248, donne la résolution de l'équation (2) pour $a = 13$, sans s'arrêter à l'équation (3) correspondante.

[3] Théorie des Nombres, t. I, p. 64—71.

L'équation (3) est toujours résoluble en positifs entiers, pourvu que a soit un nombre premier de la forme $4\nu + 1$.

Or, a étant diviseur de la somme $x^2 + 1$, il est évident que ce nombre ne peut contenir aucun facteur premier de la forme $4\nu + 3$.

Lejeune Dirichlet[1] a étudié le cas où a est le produit de deux ou trois nombres premiers de la forme $4\nu + 1$, mais ses belles recherches ne donnent pas, ce me semble, des résultats faciles à appliquer.

Parmi les geomètres qui ont, plus tard, étudié le problème difficile concernant la nature du nombre a qui figure dans l'équation (3), nous citons MM. J. Perott[2], F. Tano[3], E. de Jonquières[4], mais les résultats obtenus par eux me semblent, d'un point de vue général, peu satisfaisants.

C'est ce que Wertheim[5] dit très modestement:

»Trotz der Bemühungen von Legendre, Lejeune Dirichlet u. a. ist est noch nicht vollständig gelungen, die Bedingungen für die Lösbarkeit der Gleichung $x^2 - Ay^2 = -1$ anzugeben.«

Quant à cette équation difficile, on lit dans le *Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik*[6]:

»Das Problem der Angabe aller Determinanten D, für welche $t^2 - Du^2 = -1$ in ganzen Zahlen t, u lösbar ist, scheint sehr schwierig zu sein.«

Pour ma part, je crois que ce problème est aussi difficile

[1] Abhandlungen der Berliner Akademie 1834, p. 649—664. Werke, t. I, p. 221—236.

[2] Journal de Crelle, t. 102, p. 185—223; 1887.

[3] Ibid. t. 105, p. 160—169; 1889.

[4] Comptes rendus, t. 126, p. 1837—1843; 1898.

[5] Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 225; Brunswick 1902.

[6] Tome 29 (1898), p. 174.

que la détermination générale de l'exposant ε qui figure dans la congruence, également due à Lagrange[1],

$$\frac{p-1}{2}! \equiv (-1)^{\varepsilon} \pmod{p},$$

où p est un nombre premier de la forme $4\nu + 3$.

On sait, du reste, que Lejeune Dirichlet[2] a remarqué que l'exposant ε est égal au nombre des non-résidus quadratiques de p, contenus dans l'ensemble

$$1, 2, 3, \ldots, \frac{p-1}{2}.$$

Quant à l'équation (3), Wertheim[3] remarque que, parmi les 90 valeurs de a plus petites que 100, 20 seulement donnent des solutions en positifs entiers de l'équation susdite.

Euler[4] a donné une table des plus petites valeurs de x et y qui satisfont à l'équation (2), où a représente les 90 valeurs possibles, plus petites que 100, tandis que le professeur danois C.-F. Degen[5] a étendu cette table jusqu'à $a = 1000$.

De plus, Euler[6] a donné une table des fractions continues qui représentent $\sqrt{a}$, de $a = 2$ jusqu'à $a = 120$, table que M. A.-S. Werebrusoff[7] a récemment étendue jusqu'à $a = 1000$.

Quant au présent Mémoire, il donne une partie des résultats que j'ai obtenus dans mes recherches pendant les dernières treize années, recherches qui ont été inspirées par

[1] Nouveaux Mémoires de Berlin, t. 2 (1771), p. 131; 1773.
[2] Journal de Crelle, t. 3, p. 407—408; 1828. Werke, t. I, p. 105—108.
[3] Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 225; Brunswick 1902.
[4] Algebra, t. II, p. 252—253; Berlin 1797.
[5] Canon Pellianus; Copenhague 1817.
[6] Novi Commentarii Academiæ Petropolitanæ, t. 11, p. 39—45.
[7] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik t. 35 (1904), p. 232.

le fameux postulat de M. E. de Jonquières[1], savoir que $x = 1$ et $x = 5$ sont les seuls nombres qui satisfont aux deux conditions

$$x = y^2 + (y+1)^2, \quad x^2 = z^2 + (z+1)^2,$$

postulat que l'on n'a pas encore réussi à démontrer rigoureusement, que je sache.

Quant aux nombres A_n et B_n, déterminés par une équation de Fermat

$$A_n^2 - aB_n^2 = (-1)^{n+1}, \quad n = 1, 2, 3, \ldots,$$

ils possèdent beaucoup de propriétés remarquables. Nous nous bornerons à indiquer ici que ces nombres A_n et B_n, parfaitement déterminés à l'aide du nombre a, forment un groupe de nombres bien limité.

En effet, il est possible de former des A_n et des B_n tant une Théorie des Nombres, concernant la théorie du plus grand commun diviseur et du plus petit commun multiple, qu'une Trigonométrie élémentaire, ayant ses formules d'addition et logarithmiques. De plus, soit p un positif entier donné, quelconque du reste, il existe un indice r, tel que les B_{nr}, où n est un positif entier quelconque, représentent l'ensemble des nombres B_m qui sont divisibles par p, ce qui est essentiel dans plusieurs recherches.

Quant aux résultats que j'ai obtenus, je me suis efforcé d'annoter ceux que j'ai trouvés dans la littérature et d'insérer dans mon texte systématiquement des résultats déjà connus, souvent trouvés par hasard et sans des points de vue généraux, bien que plusieurs de ces résultats soient des conséquences immédiates des propriétés des nombres A_n et B_n susdits. Or, ce travail a été assez difficile et fatigant, parce que la

[1] Nouvelles Annales (2) t. 17, pp. 241—247, 289—310; 1878.

littérature sur l'équation de Fermat est très eparse, et que plusieurs des publications en question ne se trouvent pas dans nos bibliothèques.

De plus, le *Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik* qui m'a été très utile, dans d'autres occasions, et principalement par les excellents comptes rendus de M. A. Wangerin, me semble un guide moins sûr en ce qui concerne l'équation de Fermat. Cela se comprend, du reste, car plusieurs des travaux dont il s'agit ici sont simplement insupportables, à cause de leur dilettantisme.

C'est pourquoi je demande l'indulgence de mes lecteurs, si mes citations ne sont pas toujours suffisamment épuisantes.

J'ajouterai qu'une étude plus approfondie de la littérature sur l'équation de Fermat m'a causé plusieurs étonnements, principalement parce que je n'y ai trouvé aucune mention de trois faits très curieux, savoir:

1° L'abréviation considérable des calculs nécessaires pour la détermination des nombres A_1 et B_1, savoir des plus petites solutions de l'équation de Fermat dont il s'agit, bien que ces abréviations soient simplement les conséquences des propriétés d'une fraction continue symétrique.

C'est pourquoi j'ai donné, dans le Chapitre Premier, un aperçu des formules fondamentales en question.

2° La méthode de Brouncker n'est autre chose qu'un établissement heuristique de la fraction continue de Lagrange; du point de vue pratique la méthode de Brouncker est énormément compliquée, du point de vue théorique elle est très difficile, parce qu'elle exige la connaissance des nombres ω_r et p_r, nombres qui donnent, du reste, des éclaircissements intéressants sur la fraction continue dont il s'agit.

3° Les solutions générales d'une équation quelconque de Fermat ne sont autre chose que les polynomes de Cauchy, pris des nombres A_1 et B_1, ce qui met en pleine lumière l'analogie frappante qui existe entre les formules récursives de Lagrange et les formules fondamentales de la Trigonométrie élémentaire.

Copenhague, le 21 octobre 1921.

Niels Nielsen.

CHAPITRE PREMIER

La fraction continue de Lagrange.

I. Remarques sur le problème général.

Soit a un positif entier, qui n'est pas un carré, LAGRANGE[1] a démontré l'existence d'un développement en fraction continue, infinie et périodique, de la forme

$$\sqrt{a} = \alpha + \cfrac{1}{\alpha_1 + \cfrac{1}{\alpha_2 + \cfrac{1}{\ddots + \cfrac{1}{\alpha_{k-1} + \cfrac{1}{2\alpha + \cfrac{1}{\alpha_1 + \ddots}}}}}},$$

savoir, sous forme symbolique

$$(1) \qquad \sqrt{a} = \left[\alpha, (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_{k-1}, 2\alpha)\right],$$

où particulièrement

$$(1\text{ bis}) \qquad \sqrt{a} = \left[\alpha, (2\alpha)\right].$$

Dans ces deux formules, α et les α_r sont des positifs entiers, tels que

$$(2) \qquad \alpha_r = \alpha_{k-r}, \qquad 1 \leq r \leq k-1.$$

Désignons ensuite par

[1] Miscellanea Taurinensia, t. 4, p. 41—47; 1766—1769. Mémoires de l'Académie de Berlin 1767, p. 165—230 (1769).

$$(3) \qquad \frac{y_0}{z_0}, \frac{y_1}{z_1}, \frac{y_2}{z_2}, \ldots, \frac{y_{nk-2}}{z_{nk-2}}, \frac{y_{nk-1}}{z_{nk-1}}, \ldots,$$

où n est un positif entier quelconque, les réduites de la fraction continue susdite, LAGRANGE a aussi démontré que les nombres

$$(4) \qquad A_n = y_{nk-1}, \; B_n = z_{nk-1}$$

représentent l'ensemble des solutions en positifs entiers de l'équation indéterminée du second degré

$$(5) \qquad x^2 - ay^2 = \pm 1,$$

proposée, en 1657, par FERMAT[1], de sorte que l'on aura, quel que soit l'indice n,

$$(6) \qquad A_n^2 - aB_n^2 = (-1)^{nk}.$$

Cela posé, il est évident que l'équation indéterminée

$$(7) \qquad x^2 - ay^2 = -1$$

n'est, pour k pair, jamais résoluble en positifs entiers.

Dans ce qui suit, nous désignons pour abréger a comme la base de l'équation indéterminée (5), k comme le nombre caractéristique de cette base. De plus, nous disons que a est une base de première ou de seconde espèce, selon que son nombre caractéristique k est impair ou pair, savoir selon que l'équation indéterminée (7) est résoluble en positifs entiers ou non. Enfin nous écrivons $A_n(a)$ et $B_n(a)$ au lieu de A_n et B_n, dans les cas où il s'agit, en même temps, de plusieurs bases différentes.

Soit maintenant p un positif entier quelconque, l'équation de FERMAT

$$(8) \qquad x^2 - ap^2y^2 = 1,$$

[1] Varia opera mathematica, p. 190; Toulouse 1679. Œuvres, t. II, p. 333—334.

de la base ap^2, admet aussi une infinité de solutions en positifs entiers. Or, l'équation (8) n'étant autre chose que celle-ci

(8 bis) $$x^2 - a(py)^2 = 1,$$

il est évident qu'une infinité des nombres B_n, définis par la seconde des formules (4), sont divisibles par le positif entier p, problème que nous avons à étudier plus amplement dans l'article X.

Soit ensuite a une expression fractionnaire irréductible, savoir

(9) $$a = \frac{b}{c_1 c_2^2},$$

où c_1 est sans facteurs quadratiques, il existe, aussi dans ce cas, un développement en fraction continue, infinie et périodique, de la forme (1), et l'on aura de même

(10) $$y_{nk-1}^2 - \frac{b}{c_1 c_2^2} z_{nk-1}^2 = (-1)^{nk};$$

c'est-à-dire que z_{nk-1} est, quel que soit l'indice n, divisible par $c_1 c_2$. Posons

(11) $$y_{nk-1} = \eta_n, \quad z_{nk-1} = c_1 c_2 \xi_n,$$

il résulte donc, en vertu de (10),

(12) $$\eta_n^2 - bc_1 \xi_n^2 = (-1)^{nk},$$

et, dans cette équation, bc_1 est un positif entier. Appliquons encore la remarque faite concernant les équations (8), nous avons démontré le théorème:

I. Afin de résoudre, en positifs entiers, l'équation indéterminée

(13) $$x^2 - ay^2 = \pm 1,$$

où la base a est un nombre rationnel plus grand que l'unité, il suffit de résoudre une équation de

la même forme, où la base a est un positif entier sans facteurs quadratiques.

Or, il existe, dans l'équation (13), des positifs entiers a, sans facteurs quadratiques, qui ne sont premiers à aucune des valeurs de y.

On voit par exemple que le nombre 6 est une base de seconde espèce, parce que le nombre premier 3 ne peut pas diviser la somme $x^2 + 1$.

De plus, dans l'équation de Fermat correspondante

$$x^2 - 6y^2 = 1, \tag{14}$$

x étant nécessairement un nombre impair, $x^2 - 1$ est toujours de la forme $8r$; c'est-à-dire que y est un nombre pair, de sorte que l'équation (14) est la même que celle-ci

$$x^2 - 24y^2 = 1. \tag{14 bis}$$

Soit, comme second exemple de ce genre, n et p des positifs entiers quelconques, l'équation de Fermat

$$x^2 - (n^{2p} - 2)\, y^2 = 1, \quad n > 1, \tag{15}$$

est satisfaite par

$$x = A_1 = n^{2p} - 1, \quad y = B_1 = n^p, \tag{15 bis}$$

et il résulte, en vertu du théorème I de l'article VII, que tous les B_n sont divisibles par n^p.

Quant aux valeurs fractionnaires de a, on aura par exemple, en supposant $\alpha > 1$,

$$\sqrt{\frac{\alpha + 1}{\alpha}} = \left[1,\ (2\alpha,\ 2)\right], \tag{16}$$

et l'équation de Fermat correspondante, savoir

$$x^2 - \frac{\alpha + 1}{\alpha} y^2 = 1, \tag{17}$$

est résolue à l'aide des positifs entiers qui satisfont à celle-ci

$$x^2 - (a^2 + a)\, y^2 = 1. \tag{18}$$

Remarquons, en passant, que nous aurons

$$\sqrt{a^2 + a} = \left[a,\ (2,\ 2a)\right], \tag{19}$$

mais que la relation curieuse entre les périodes des deux fractions continues (16) et (19) ne correspond à aucune loi générale.

Enfin, nous avons à remarquer que nous désignons, dans ce qui suit, comme solution triviale de l'équation de Fermat

$$x^2 - ay^2 = \pm 1,$$

les valeurs

$$x = A_0 = 1, \quad y = B_0 = 0, \tag{20}$$

valeurs qui correspondent, en effet, à l'hypothèse $n = 0$.

II. Des réduites de la fraction continue.

Revenons maintenant à la fraction continue de Lagrange, écrite sous la forme

$$\sqrt{a} = \left[a,\ (a_1,\ a_2,\ a_3,\ \ldots,\ a_{nk-1},\ 2a)\right], \tag{1}$$

où n est un positif entier quelconque, nous avons tout d'abord à étudier plus amplement ses réduites

$$\frac{y_0}{z_0},\ \frac{y_1}{z_1},\ \frac{y_2}{z_2},\ \ldots,\ \frac{y_{nk-2}}{z_{nk-2}},\ \frac{y_{nk-1}}{z_{nk-1}},\ \ldots \tag{2}$$

A cet égard, nous introduisons la fraction continue, finie et symétrique,

$$K = (a,\ a_1,\ a_2,\ a_3,\ \ldots,\ a_{nk-1},\ a), \tag{3}$$

dont les nk premières réduites coïncident avec les nk premiers des nombres (2), tandis que la dernière réduite de K se présente sous la forme

$$\frac{M}{N} = \frac{\alpha y_{nk-1} + y_{nk-2}}{\alpha z_{nk-1} + z_{nk-2}}, \tag{4}$$

ce qui donnera

$$y_{nk-1} = N = \alpha z_{nk-1} + z_{nk-2},$$

car la fraction continue K est symétrique.

Posons ensuite

$$\begin{cases} A_n = y_{nk-1}, & B_n = z_{nk-1} \\ a_n = y_{nk-2}, & b_n = z_{nk-2}, \end{cases} \tag{5}$$

il résulte la formule générale

$$A_n = \alpha B_n + b_n, \tag{6}$$

et le numérateur M de la réduite (4) se présente sous la forme

$$M = \alpha A_n + a_n;$$

c'est-à-dire que la formule

$$M z_{nk-1} - N y_{nk-1} = (-1)^{nk-1}$$

donnera

$$(\alpha A_n + a_n) B_n - A_n^2 = (-1)^{nk-1},$$

de sorte que nous aurons la formule, analogue à (6),

$$aB_n = \alpha A_n + a_n. \tag{7}$$

Cela posé, nous avons à déterminer la réduite à l'indice nk de la suite (2); il résulte, en vertu de (5) et (6),

$$\begin{aligned} y_{nk} &= 2\alpha A_n + a_n = \alpha A_n + aB_n \\ z_{nk} &= 2\alpha B_n + b_n = \alpha B_n + A_n, \end{aligned}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\begin{aligned} y_{nk} &= A_n y_0 + aB_n z_0 \\ z_{nk} &= B_n y_0 + A_n z_0, \end{aligned}$$

et la conclusion de m à $m+1$ donnera immédiatement les formules générales

$$(8)\qquad \begin{cases} y_{nk+r} = A_n y_r + a B_n z_r \\ z_{nk+r} = B_n y_r + A_n z_r, \end{cases}$$

essentielles dans la théorie de l'équation de Fermat.

Résolvons, par rapport aux nombres y_r et z_r, les équations (8), il résulte les formules inverses

$$(8\text{ bis})\qquad \begin{cases} y_r = (-1)^{nk}\,(A_n y_{nk+r} - a B_n z_{nk+r}) \\ z_r = (-1)^{nk}\,(A_n z_{nk+r} - B_n y_{nk+r}). \end{cases}$$

Posons ensuite, quel que soit l'indice r,

$$(9)\qquad y_r^2 - a z_r^2 = (-1)^{r-1}\omega_r,$$

il est évident que les ω_r sont des positifs entiers, parce que la suite (2) a la valeur limite $\sqrt{a}$. Soit particulièrement, dans (9), $r = nk-1$, on aura toujours, quel que soit n,

$$\omega_{nk-1} = 1,$$

formule qui n'est qu'un cas particulier du théorème general:

I. Les positifs entiers ω_r, définis par la formule (9), sont périodiques, parce que nous aurons, quel que soit n,

$$(10)\qquad \omega_{nk+r} = \omega_r.$$

En effet, on aura, en vertu de (8),

$$y_{nk+r}^2 - a z_{nk+r}^2 = (A_n^2 - a B_n^2)\,(y_r^2 - a z_r^2),$$

ce qui n'est autre chose que la formule (10).

Dans l'article qui suit, nous avons à démontrer une autre propriété fondamentale des nombres ω_r que nous aurons, du reste, à étudier plus amplement dans les articles IV, VI, XXVI.

Déterminons par exemple les valeurs ω_{nk}, nous prenons pour point de départ les valeurs

$$y_0 = \alpha, \quad z_0 = 1,$$

ce qui donnera immédiatement

$$\omega_{nk} = \omega_0 = a - \alpha^2, \tag{11}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$y_{nk}^2 - a z_{nk}^2 = (-1)^{nk} (\alpha^2 - a). \tag{11 bis}$$

Étudions encore les nombres $a_n = y_{nk-2}$ et $b_n = z_{nk-2}$, nous aurons, en vertu des formules (6) et (7),

$$A_n = \frac{a b_n - a_n}{a - \alpha^2}, \quad B_n = \frac{a_n - \alpha b_n}{a - \alpha^2}, \tag{12}$$

et il résulte

$$a_n^2 - a b_n^2 = (-1)^{nk} (\alpha^2 - a), \tag{13}$$

ce qui donnera la congruence

$$a_n^2 \equiv (-1)^{nk} \alpha^2 \pmod{a}, \tag{14}$$

que nous avons à appliquer dans l'article VIII, où nous nous bornerons à l'étude des nombres $a_n = y_{nk-2}$, bien que les y_{nk} satisfassent à la même congruence.

Soit maintenant $k = 2$, la fraction continue

$$\sqrt{a} = [\alpha, (\beta, 2\alpha)] = \sqrt{\alpha^2 + \frac{2\alpha}{\beta}}, \tag{15}$$

où 2α est supposé divisible par β, est parmi celles que P. Seeling[1] à étudiées. Dans ce cas, nous n'avons qu'à déterminer le seul nombre ω_0, et nous aurons donc

$$y_{2n+1}^2 - \left(\alpha^2 + \frac{2\alpha}{\beta}\right) z_{2n+1}^2 = 1 \tag{16}$$

$$y_{2n}^2 - \left(\alpha^2 + \frac{2\alpha}{\beta}\right) z_{2n}^2 = -\frac{2\alpha}{\beta}, \tag{17}$$

formules qui sont valables, quel que soit n.

[1] Archiv de Grunert, t. 49, p. 4—44; 1868.

Appliquons ensuite les formules récursives

$$y_{2n+1} = \beta y_{2n} + y_{2n-1}, \qquad z_{2n+1} = \beta z_{2n} + z_{2n-1}$$
$$y_{2n} = \alpha y_{2n-1} + y_{2n-2}, \qquad z_{2n} = \alpha z_{2n-1} + z_{2n-2},$$

il résulte, après un simple calcul

$$y_n y_{n-1} - \left(\alpha^2 + \frac{2\alpha}{\beta}\right) z_n z_{n-1} = (-1)^n \alpha, \tag{18}$$

et l'on voit que le second membre de cette formule est indépendant de β.

Il est évident, du reste, que ces formules spéciales se présentent sous une forme élégante pour $\beta = \alpha$, hypothèse que nous avons à étudier plus amplement dans l'article XIV.

Nous avons encore à étudier cette autre fraction continue, finie et symétrique,

$$K_1 = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_{nk-2}, \alpha_{nk-1}); \tag{19}$$

soient

$$\frac{u_1}{v_1}, \frac{u_2}{v_2}, \ldots, \frac{u_{nk-2}}{v_{nk-2}}, \frac{u_{nk-1}}{v_{nk-1}} \tag{20}$$

les réduites de (19), de sorte que

$$u_{nk-2} = v_{nk-1}, \tag{21}$$

nous aurons, quel que soit indice $r > 0$, pour les réduites (2),

$$\frac{y_r}{z_r} = \alpha + \frac{v_r}{u_r}, \tag{22}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\begin{cases} y_r = \alpha u_r + v_r \\ z_r = u_r; \end{cases} \tag{23}$$

car les fractions qui figurent, dans (22), sont irréductibles.

Soit maintenant, dans (23), $r = nk - 1$, on aura donc

$$\begin{cases} B_n = u_{nk-1} \\ A_n = \alpha u_{nk-1} + v_{nk-1} = \alpha B_n + v_{nk-1}, \end{cases} \tag{24}$$

tandis que l'hypothèse $r = nk - 2$ donnera de même

$$(25)\quad \begin{cases} b_n = u_{nk-2} = v_{nk-1} \\ a_n = \alpha b_n + v_{nk-2}. \end{cases}$$

III. Du calcul des nombres A_1 et B_1.

Quant à la détermination des nombres A_1 et B_1, savoir les plus petites parmi les solutions de l'équation de Fermat, la formule (6) de l'article précédent donnera la proposition curieuse:

I. Le calcul des nombres A_1 et B_1 exige seulement la détermination des dénominateurs des réduites de la fraction continue qui représente $\sqrt{a}$, savoir

$$(1)\qquad z_0, z_1, z_2, \ldots, z_{k-2}, z_{k-1} = B_1,$$

puis on aura

$$(2)\qquad A_1 = y_{k-1} = \alpha z_{k-1} + z_{k-2}.$$

Considérons par exemple la fraction continue

$$\sqrt{76} = \left[8, (1, 2, 1, 1, 5, 4, 5, 1, 1, 2, 1, 16)\right],$$

la suite (1) deviendra

1, 1, 3, 4, 7, 39, 163, 859, 1017, 1871, 4759, 6630,

et nous aurons donc

$$B_1 = 6630$$
$$A_1 = 8 \cdot 6630 + 4759 = 57799.$$

Curieusement, la proposition I, que je ne me rappelle pas avoir vue autrefois, est précisément le noyau de la méthode de Brouncker, dépouillée de ses énormes calculs superflus, nous le verrons dans l'article V.

Il est évident, du reste, que la formule (7) de l'article précédent donnera une proposition analogue à I, savoir:

II. La détermination des nombres A_1 et B_1 exige seulement le calcul des numérateurs des réduites de la fraction continue qui représente $\sqrt{a}$, savoir

$$y_0,\ y_1,\ y_2,\ \ldots,\ y_{k-2},\ y_{k-1} = A_1, \tag{3}$$

puis on aura

$$aB_1 = \alpha y_{k-1} + y_{k-2}. \tag{4}$$

Considérons par exemple la fraction continue

$$\sqrt{86} = \left[9,\ (3,\ 1,\ 1,\ 1,\ 8,\ 1,\ 1,\ 1,\ 3,\ 18)\right],$$

la suite (3) deviendra

$$9,\ 28,\ 37,\ 65,\ 102,\ 881,\ 983,\ 1864,\ 2847,\ 10405,$$

et nous aurons donc

$$A_1 = 10405$$
$$86\,B_1 = 9\cdot 10405 + 2847 = 96492,\ B_1 = 1122.$$

Mais on voit que cette dernière méthode est plus compliquée que la précédente.

Quant au calcul des nombres A_1 et B_1, nous avons encore à appliquer les fondements de la théorie des fractions continues symétriques.[1]

A cet effet, nous prenons pour point de départ la fraction continue

$$K_\nu = (\alpha_\nu,\ \alpha_{\nu-1},\ \alpha_{\nu-2},\ \ldots,\ \alpha_2,\ \alpha_1,\ \alpha), \tag{5}$$

où il faut supposer $2\nu \leqq k$ ou $2\nu + 1 \leqq k$, selon que k est pair ou impair.

Soient ensuite

$$\frac{\eta_0}{\xi_0},\ \frac{\eta_1}{\xi_1},\ \frac{\eta_2}{\xi_2},\ \ldots,\ \frac{\eta_{\nu-1}}{\xi_{\nu-1}},\ \frac{\eta_\nu}{\xi_\nu} \tag{6}$$

[1] Voir par exemple E. Lucas: Théorie des Nombres, t. I, p. 452—454; Paris 1891.

les réduites de K_ν, les égalités

$$\alpha_{k-r} = \alpha_r, \qquad 1 < r < k-1,$$

donnent immédiatement

$$(7) \quad \begin{cases} \eta_{\nu-1} = z_\nu, & \xi_{\nu-1} = z_{\nu-1} \\ \eta_\nu = y_\nu, & \xi_\nu = y_{\nu-1}, \end{cases}$$

tandis que les formules récursives des nombres y_m et z_m donnent

$$y_{k-\nu} = \alpha_\nu y_{k-\nu-1} + y_{k-\nu-2} = \eta_0 y_{k-\nu-1} + \xi_0 y_{k-\nu-2}$$
$$z_{k-\nu} = \alpha_\nu z_{k-\nu-1} + z_{k-\nu-2} = \eta_0 z_{k-\nu-1} + \xi_0 z_{k-\nu-2},$$

de sorte que la conclusion de m à $m+1$ conduira immédiatement aux formules générales

$$(8) \quad \begin{cases} y_{k-\nu+r} = \eta_r y_{k-\nu-1} + \xi_r y_{k-\nu-2} \\ z_{k-\nu+r} = \eta_r z_{k-\nu-1} + \xi_r z_{k-\nu-2}. \end{cases}$$

Cela posé, soit particulièrement $r = \nu - 1$, on aura, en vertu de (7), et en se rappelant que $A_1 = y_{k-1}$ et $B_1 = z_{k-2}$,

$$(9) \quad \begin{cases} A_1 = z_\nu y_{k-\nu-1} + z_{\nu-1} y_{k-\nu-2} \\ B_1 = z_\nu z_{k-\nu-1} + z_{\nu-1} z_{k-\nu-2}, \end{cases}$$

tandis que l'hypothèse $r = \nu$ donnera, en vertu de la formule (7) de l'article précédent,

$$(10) \quad \begin{cases} A_1 = y_\nu z_{k-\nu-1} + y_{\nu-1} z_{k-\nu-2} \\ aB_1 = y_\nu y_{k-\nu-1} + y_{\nu-1} y_{k-\nu-2}. \end{cases}$$

Soit maintenant k un nombre impair, savoir $k = 2\mu + 1$, les formules (9) et (10) donnent, pour $\nu = \mu$, où $\mu \geq 1$,

$$(11) \quad \begin{cases} y_{2\mu} = y_\mu z_\mu + y_{\mu-1} z_{\mu-1} \\ z_{2\mu} = z_\mu^2 + z_{\mu-1}^2 \\ az_{2\mu} = y_\mu^2 + y_{\mu-1}^2 \end{cases}$$

où l'on aura par conséquent

$$(11\text{ bis}) \qquad y_{2\mu} = A_1, \quad z_{2\mu} = B_1.$$

Désignons maintenant par $2n+1$ un positif entier impair quelconque, il est évident que la fraction continue, composée des $2n+1$ premières périodes de la fraction continue proposée, conduira à des formules analogues à (11), où μ est remplacé par $2n\mu+\mu$, ce qui donnera le théorème général:

III. Soit a une base de première espèce, ayant le nombre caractéristique $2\mu+1 \geq 3$, on aura, quel que soit l'indice $2n+1$,

$$(12)\quad \begin{cases} A_{2n+1} = y_{2n\mu+n+\mu} z_{2n\mu+n+\mu} + y_{2n\mu+n+\mu-1} z_{2n\mu+n+\mu-1} \\ B_{2n+1} = z^2_{2n\mu+n+\mu} + z^2_{2n\mu+n+\mu-1} \\ a B_{2n+1} = y^2_{2n\mu+n+\mu} + y^2_{2n\mu+n+\mu-1}. \end{cases}$$

Dans le cas exclu $\mu = 0$, la fraction continue est de la forme $\left[\alpha,(2\alpha)\right]$, et tous les nombres y_ν et z_ν sont des A_n et B_n, savoir

$$y_\nu = A_{\nu+1}, \quad z_\nu = B_{\nu+1},$$

de sorte que les formules analogues à (11) donnent, pour une valeur paire de ν, savoir en replaçant, dans (11), μ par ν,

$$(12\text{ bis})\quad \begin{cases} A_{2n+1} = A_{n+1} B_{n+1} + A_n B_n \\ B_{2n+1} = B^2_{n+1} + B^2_n \\ a B_{2n+1} = A^2_{n+1} + A^2_n, \end{cases}$$

et l'on aura, dans ce cas,

$$a = \alpha^2 + 1,$$

base que nous avons à étudier plus amplement, dans l'article XI.

Étudions maintenant le cas où k est un nombre pair, savoir $k = 2\mu$, les formules (9) et (10) donnent, pour $\nu = \mu - 1$, où il faut supposer $\mu > 2$,

$$(13)\quad \begin{cases} y_{2\mu-1} = y_\mu z_{\mu-1} + y_{\mu-1} z_{\mu-2} \\ z_{2\mu-1} = (z_\mu + z_{\mu-2}) z_{\mu-1} \\ a z_{2\mu-1} = (y_\mu + y_{\mu-2}) y_{\mu-1}, \end{cases}$$

où l'on aura par conséquent

$$(13\text{ bis})\qquad y_{2\mu-1} = A_1, \quad z_{2\mu-1} = B_1.$$

Or, il est évident que les formules (13) sont valables pour la fraction continue, composée de n périodes de la fraction continue proposée, ce qui donnera cet autre théorème, analogue au précédent:

IV. Soit a une base de seconde espèce, ayant le nombre caractéristique 2μ, on aura

$$(14)\quad \begin{cases} A_n = y_{n\mu} z_{n\mu-1} + y_{n\mu-1} z_{n\mu-2} \\ B_n = (z_{n\mu} + z_{n\mu-2}) z_{n\mu-1} \\ aB_n = (y_{n\mu} + y_{n\mu-2}) y_{n\mu-1}, \end{cases}$$

où il faut supposer $n \geqq 1$ pour $\mu > 1$, tandis que l'hypothèse $\mu = 1$ exige $n > 1$.

Remarquons, en passant, que le dernier nombre de la suite

$$\omega_0,\ \omega_1,\ \omega_2,\ \ldots,\ \omega_{n\mu-1}$$

est d'une nature très différente selon que n est pair ou impair.

En effet, soit tout d'abord n un nombre pair, on aura

$$\omega_{n\mu-1} = \omega_{2\mu-1} = 1,$$

tandis que l'hypothèse n impair donnera

$$\omega_{n\mu-1} = \omega_{\mu-1} > 1.$$

Les formules que nous venons de développer sont certainement connues, sous une autre forme peut-être, néanmoins je ne me rappelle pas les avoir vu appliquer dans la théorie de l'équation de Fermat, où elles jouent un rôle

essentiel, parce qu'elles permettent d'abréger beaucoup les calculs nécessaires, afin de déterminer les nombres A_1 et B_1.

Soit par exemple $a = 61$, la fraction continue deviendra

$$\sqrt{61} = [7, (1, 4, 3, 1, 2, 2, 1, 3, 4, 1, 14)],$$

de sorte que la base 61 a le nombre caractéristique 11, et il faut donc calculer les 6 premières des réduites, afin de déterminer A_1 et B_1, savoir

$$\frac{7}{1}, \frac{8}{1}, \frac{39}{5}, \frac{125}{16}, \frac{164}{21}, \frac{453}{58},$$

ce qui donnera

$$A_1 = 453 \cdot 48 + 164 \cdot 21 = 29718$$
$$B_1 = 58^2 - 21^2 = 3805.$$

Soit, comme second exemple, $a = 94$, on aura la fraction continue

$$\sqrt{94} = [9, (1, 2, 3, 1, 1, 5, 1, 8, 1, 5, 1, 1, 3, 2, 1, 18)],$$

et la base 94 a donc le nombre caractéristique $2\mu = 16$, de sorte qu'il faut calculer les 9 premiers des réduites, savoir

$$\frac{9}{1}, \frac{10}{1}, \frac{29}{3}, \frac{97}{10}, \frac{126}{13}, \frac{223}{23}, \frac{1241}{128}, \frac{1464}{151}, \frac{12953}{1336},$$

et l'on aura

$$A_1 = 12953 \cdot 151 + 1464 \cdot 128 = 2143295$$
$$B_1 = 151\,(1336 + 128) = 221064.$$

Revenons maintenant aux formules (9) et (10), afin de déterminer, à l'aide de ces deux groupes d'équations, les nombres z_ν respectivement y_ν, nous aurons

$$(15) \quad \begin{cases} (-1)^{k-\nu} z_\nu = A_1 z_{k-\nu-2} - B_1 y_{k-\nu-2} \\ (-1)^{k-\nu} y_\nu = a B_1 z_{k-\nu-2} - A_1 y_{k-\nu-2}, \end{cases}$$

ce qui donnera immédiatement la proposition supplémentaire de la proposition I de l'article précédent:

V. Les nombres ω_r qui correspondent à la même période sont symétriques, savoir

$$\omega_{k-r-2} = \omega_r, \qquad 0 \leqq r \leqq k-2. \tag{16}$$

Cela posé, on voit que les formules (11) et (13) de l'article précédent donnent la formule (16) qui correspond à $r = 0$.

Soit par exemple $a = 97$, la fraction continue deviendra

$$\sqrt{97} = [9, (1, 5, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 5, 1, 18)],$$

de sorte que la base 97 a le nombre caractéristique $k = 11$, et l'on aura par conséquent à calculer les 5 premières de ses réduites, savoir

$$\frac{9}{1}, \frac{10}{1}, \frac{59}{6}, \frac{69}{7}, \frac{128}{13},$$

ce qui donnera

$$\omega_0 = \omega_9 = 16, \quad \omega_1 = \omega_8 = 3, \quad \omega_2 = \omega_7 = 11, \quad \omega_3 = \omega_6 = 8,$$
$$\omega_4 = \omega_5 = 9.$$

Soit, comme second exemple, $a = 71$, on aura la fraction continue

$$\sqrt{71} = [8, (2, 2, 1, 7, 1, 2, 2, 16)];$$

c'est-à-dire que la base 71 a le nombre caractéristique $k = 8$; il faut donc calculer les 4 premières de ses réduites, savoir

$$\frac{8}{1}, \frac{17}{2}, \frac{42}{5}, \frac{59}{7},$$

et l'on aura

$$\omega_0 = \omega_6 = 7, \quad \omega_1 = \omega_5 = 5, \quad \omega_2 = \omega_4 = 11, \quad \omega_3 = 2.$$

IV. Des nombres premiers de la forme $4\nu + 3$.

Legendre[1] a démontré qu'un nombre premier de la forme $4\nu + 1$ est toujours une base de première espèce,

[1] Théorie des Nombres, t. I, p. 65; 3e édition, Paris 1830.

théorème que nous aurons à généraliser, en démontrant par deux méthodes différentes, dans les articles X et XXIII, que le nombre $a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}$ est une base de première espèce, de sorte que, pour ces valeurs de a, les nombres B_{2n+1} et aB_{2n+1} sont toujours la somme de deux carrés.

Or, les nombres de la forme $a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}$ où $4\nu + 3$ est un nombre premier, conduiront à des propriétés intéressantes des nombres A_{2n+1} et B_{2n+1}, mais d'une nature différente de celles des B_{2n+1} du cas précédent.

A cet effet, nous prenons pour point de départ les formules (15) de l'article précédent; en supposant $k = 2\mu$, nous aurons pour $\nu = \mu - 1$, où nous supposons $\mu > 1$,

$$(1)\qquad \begin{cases} A_1 z_{\mu-1} - B_1 y_{\mu-1} = (-1)^{\mu-1} z_{\mu-1} \\ aB_1 z_{\mu-1} - A y_{\mu-1} = (-1)^{\mu-1} y_{\mu-1}. \end{cases}$$

Or, $y_{\mu-1}$ et $z_{\mu-1}$ étant premiers entre eux, la première de ces formules donnera

$$(2)\qquad B_1 = z_{\mu-1}\varrho_{\mu-1},$$

où $\varrho_{\mu-1}$ est un positif entier; on aura du reste, en vertu des formules (13) de l'article précédent,

$$(3)\qquad \varrho_{\mu-1} = z_{\mu} + z_{\mu-2}.$$

Cela posé, la première des formules (1) se présente sous la forme

$$(4)\qquad \varrho_{\mu-1} y_{\mu-1} = A_1 + (-1)^{\mu},$$

tandis que la dernière de ces formules deviendra, en vertu de (2),

$$(5)\qquad a\varrho_{\mu-1} z_{\mu-1}^2 = \left(A_1 - (-1)^{\mu}\right) y_{\mu-1},$$

ce qui donnera

$$(6)\qquad a\varrho_{\mu-1} = \sigma_{\mu-1} y_{\mu-1},$$

où $\sigma_{\mu-1}$ est un positif entier, de sorte que la formule (5) se transforme en celle-ci

$$\sigma_{\mu-1} z_{\mu-1}^2 = A_1 - (-1)^\mu, \tag{7}$$

tandis que la formule (4) donnera, en vertu de (6),

$$\sigma_{\mu-1} y_{\mu-1}^2 = a\left(A_1 + (-1)^\mu\right). \tag{8}$$

Éliminons ensuite, des deux dernières formules, le nombre A_1, il résulte

$$\sigma_{\mu-1}\left(y_{\mu-1}^2 - a z_{\mu-1}^2\right) = (-1)^\mu 2a, \tag{9}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\sigma_{\mu-1}\omega_{\mu-1} = 2a. \tag{9 bis}$$

Remarquons encore qu'il résulte, en vertu de (2) et (6),

$$aB_1 = \sigma_{\mu-1} y_{\mu-1} z_{\mu-1}, \tag{10}$$

tandis que la dernière des formules (13) de l'article précédent donnera, en vertu de (10),

$$\sigma_{\mu-1} z_{\mu-1} = y_\mu + y_{\mu+2}. \tag{10 bis}$$

Il est évident que toutes les formules que nous venons de développer sont valables pour une base quelconque de seconde espèce.

Soit maintenant

$$a = (4\nu + 3)^{2\varrho-1}, \qquad \varrho > 0,$$

où $4\nu + 3$ et un nombre premier, il est possible d'approfondir beaucoup les résultats susdits.

A cet effet, supposons tout d'abord que $\sigma_{\mu-1}$ ne soit pas divisible par $4\nu + 3$, il résulte, en vertu de (9),

$$\sigma_{\mu-1} = 1 \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu-1} = 2. \tag{11}$$

Or, il est facile de démontrer que la valeur $\sigma_{\mu-1} = 1$ est inadmissible, parce qu'elle donnera, en vertu de (7),

$$A_1 = z_{\mu-1}^2 + (-1)^\mu,$$

et l'on aura

$$A_1 = z_{\mu-1} y_\mu + z_{\mu-2} y_{\mu-1} > z_{\mu-1}^2 + 1.$$

Quant à la seconde des valeurs (11), on aura

$$A_1 = 2z_{\mu-1}^2 + (-1)^\mu = z_{\mu-1} y_\mu + z_{\mu-2} y_{\mu-1},$$

savoir

(12) $$z_{\mu-1}(2z_{\mu-1} - y_\mu) = z_{\mu-2} y_{\mu-1} - (-1)^\mu.$$

Or, nous aurons toujours, abstraction faite du cas spécial, $\nu = \varrho = 0$, $a = 3$,

(13) $$y_\mu > 2z_\mu \geqq 2z_{\mu-1}.$$

En effet, remarquons que nous aurons $\alpha \geqq 2$, $\alpha_1 \geqq 1$, il résulte

$$y_0 = \alpha, \qquad z_0 = 1, \quad y_0 \geqq 2z_0$$
$$y_1 = \alpha\alpha_1 + 1, \; z_1 = \alpha_1, \quad y_1 > 2z_1,$$

et la conclusion de m à $m + 1$ conduira immédiatement à l'inégalité générale (13); c'est-à-dire que la formule (12) ne peut exister, donc la valeur $\sigma_{\mu-1} = 2$ n'est pas appliquable.

Cela posé, il est évident que $\sigma_{\mu-1}$ est nécessairement divisible par le nombre premier $4\nu + 3$, savoir

(14) $$\sigma_{\mu-1} = (4\nu + 3)^\tau k_{\mu-1},$$

où il faut admettre, en vertu de (9),

(14 bis) $$k_{\mu-1} = 1 \quad \text{ou} \quad k_{\mu-1} = 2.$$

Démontrons maintenant que $y_{\mu-1}$ ne peut jamais être divisible par $4\nu + 3$. En effet, soit

$$y_{\mu-1} = (4\nu + 3)^\sigma t_{\mu-1}, \qquad \sigma > 0,$$

on aura, en vertu de (3) et (6),

(15) $$\sigma_{\mu-1} y_{\mu-1} = a(z_\mu + z_{\mu-2}),$$

ce qui donnera

$$(4\nu + 3)^{\sigma+\tau} t_{\mu-1} k_{\mu-1} = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}(z_\mu + z_{\mu-2}),$$

de sorte qu'il faut supposer

$$\sigma + \tau \geq 2\varrho + 1, \tag{16}$$

parce que nous ne savons pas dès à présent si $z_\mu + z_{\mu-2}$ est divisible par $4\nu + 3$ ou non.

Introduisons maintenant, dans (9), les expressions susdites de $\sigma_{\mu-1}$ et de $y_{\mu-1}$, il résulte

$$\left.\begin{aligned}(4\nu + 3)^t k_{\mu-1}\left((4\nu + 3)^{2\sigma} t_{\mu-1}^2 - (4\nu + 3)^{2\varrho+1} z_{\mu-1}^2\right) = \\ = (-1)^\mu 2\,(4\nu + 3)^{2\varrho+1}.\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Or, il est facile de voir que cette équation est inadmissible, parce que le premier membre est divisible par une puissance de $4\nu + 3$ plus élévée que celle qui divise le second membre. En effet, l'exposant de cette puissance de $4\nu + 3$ deviendra ou $\tau + 2\sigma$ ou $\tau + 2\varrho + 1$, selon que $\sigma \leq \varrho$ ou $\sigma > \varrho$.

Cela posé, il est évident que $y_{\mu-1}$ ne peut jamais être divisible par $4\nu + 3$, et l'on aura donc, en vertu de (9),

$$t = 2\varrho + 1,$$

ce qui donnera, en vertu de (14),

$$\sigma_{\mu-1} = a \quad \text{ou} \quad \sigma_{\mu-1} = 2a. \tag{18}$$

Or, la dernière de ces deux valeurs est inadmissible, parce qu'elle donnera, en vertu de (9),

$$y_{\mu-1}^2 - a z_{\mu-1}^2 = (-1)^\mu,$$

ce qui exige nécessairement que μ soit un nombre pair, car a est une base de seconde espèce, mais on aura $A_1 > y_{\mu-1}$, et A_1 et B_1 sont les plus petites solutions de l'équation de Fermat en question. C'est-à-dire qu'il ne nous reste que la valeur $\sigma_{\mu-1} = a$, ce qui donnera

$$(19)\quad \begin{cases} y_{\mu-1} = z_\mu + z_{\mu-2} \\ az_{\mu-1} = y_\mu + y_{\mu-2} \\ y_{\mu-1}^2 = az_{\mu-1}^2 + (-1)^\mu 2, \end{cases}$$

savoir

$$(20)\qquad \omega_{\mu-1} = 2;$$

de plus, on aura, pour les nombres A_1 et B_1,

$$(21)\quad \begin{cases} A_1 = y_{\mu-1}^2 - (-1)^\mu \\ B_1 = y_{\mu-1} z_{\mu-1}. \end{cases}$$

Dans ces développements, nous avons supposé $\mu > 1$, de sorte qu'il nous reste à considérer le cas spécial $\mu = 1$, ce qui nous conduira à la fraction continue (15) de l'article II, et nous aurons par conséquent

$$a = \alpha^2 + \frac{2\alpha}{\beta},$$

où 2α est divisible par β.

Cela posé, soit $\alpha = k\beta$ ou $\alpha = 2k\beta$, on aura respectivement

$$a = k(k\beta^2 + 2), \quad a = 4k(k\beta^2 + 1),$$

et il est évident que ces deux nombres ne sont ni un premier ni une puissance d'un premier, à moins que $k = 1$, ce qui donnera

$$a = \beta^2 + 2, \quad a = 4\beta^2 + 4,$$

et, le second de ces nombres n'étant jamais une puissance de $4\nu + 3$, il nous reste seulement à considérer le premier.

La fraction continue correspondante, savoir

$$\sqrt{\beta^2 + 2} = [\beta, (\beta, 2\beta)],$$

donnera immédiatement

$$y_0 = \beta, \; z_0 = 1; \; y_1 = A_1 = \beta^2 + 1, \; z_1 = B_1 = \beta,$$

de sorte que les formules (20) et (21) sont valables aussi dans ce cas, quel que soit le nombre $\beta^2 + 2$, premier ou non.

De plus, il est évident que le cas $a = 3$, exclu dans la démonstration de l'inégalité (13), est contenu dans la forme $\beta^2 + 2$, savoir pour $\beta = 1$; c'est-à-dire que les formules (20) et (21) sont valables, quel que soit le nombre premier $4\nu + 3$, savoir quel que soit le positif entier μ.

Quant à la dernière des formules (19), remarquons, avec LEGENDRE[1], que les nombres $y_{\mu-1}$ et $z_{\mu-1}$ sont tous deux impairs, et que le premier membre de la formule susdite est de la forme $8\sigma - 2$ ou $8\sigma + 2$, selon que ν est pair ou impair, savoir $a = 8\tau + 3$ respectivement $a = 8\tau + 7$, ce qui donnera la proposition curieuse que je ne me rappelle pas avoir vue autrefois:

I. Soit $4\nu + 3$ un nombre premier, et soit 2μ le nombre caractéristique de la base

$$a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}, \qquad \varrho \geq 0, \tag{22}$$

μ et ν sont toujours de différente parité, de sorte que $\mu + \nu$ est un nombre impair.

Cela posé, je dis que les formules que nous venons de développer donnent les deux théorèmes suivants:

II. Soit 2μ le nombre caractéristique de la base $a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}$, où $4\nu + 3$ est un nombre premier, on aura, quel que soit n,

$$\left\{ \begin{aligned} A_{2n+1} &= y^2_{2n\mu+\mu-1} + (-1)^\nu \\ B_{2n+1} &= y_{2n\mu+\mu-1}\, z_{2n\mu+\mu-1}. \end{aligned} \right. \tag{23}$$

En effet, on voit que les deux formules en question sont vraies pour $n = 0$. De plus, les formules récursives de LAGRANGE, que nous avons à étudier plus amplement dans l'article VII, donnent, en vertu de (21),

[1] Théorie des Nombres, t. I, p. 66; 3e édition, Paris 1830.

$$A_{2n+1} = A_{2n}\left(y_{\mu-1}^2 + (-1)^\nu\right) + aB_{2n}y_{\mu-1}z_{\mu-1}$$
$$B_{2n+1} = A_{2n}y_{\mu-1}z_{\mu-1} + B_{2n}\left(y_{\mu-1}^2 + (-1)^\nu\right),$$

tandis que nous aurons, en vertu des formules générales (8) de l'article II,

$$(24)\quad \begin{cases} y_{2n\mu+\mu-1} = A_n y_{\mu-1} + aB_n z_{\mu-1} \\ z_{2n\mu+\mu-1} = B_n y_{\mu-1} + A_n z_{\mu-1}. \end{cases}$$

Introduisons maintenant, dans (23), ces expressions, puis appliquons les formules

$$A_{2n} = A_n^2 + aB_n^2, \quad B_{2n} = 2A_nB_n,$$

conséquences immédiates des formules récursives de Lagrange, la vérification des formules en question est faite.

De plus, les formules (24) donnent immédiatement, en vertu de (19), le second des théorèmes susdits, savoir:

III. Soit 2μ le nombre caractéristique de la base $a = (4\nu+3)^{2\varrho+1}$, où $4\nu+3$ est un nombre premier, on aura, quel que soit n,

$$(25)\quad \begin{cases} y_{2n\mu+\mu-1}^2 - az_{2n\mu+\mu-1}^2 = (-1)^{\nu-1}2 \\ y_{2n\mu+\mu-1} = z_{2n\mu+\mu} + z_{2n\mu+\mu-2} \\ az_{2n\mu+\mu-1} = y_{2n\mu+\mu} + y_{2n\mu+\mu-2}. \end{cases}$$

Dans l'article XXIII, nous avons à revenir, d'un autre point de vue, aux formules (23).

Quant à la dernière des formules (19), nous avons encore à démontrer la proposition:

IV. Soit $a = (4\nu+3)^{2\varrho+1}$, où $4\nu+3$ est un nombre premier, l'équation indéterminée

$$(26)\qquad x^2 - ay^2 = (-1)^\mu 2$$

n'est jamais résoluble en positifs entiers, à moins que μ et ν ne soient de différente parité; dans ce cas, la solution complète de l'équation susdite deviendra

(27) $$x = y_{2n\mu+\mu-1}, \quad y = z_{2n\mu+\mu-1}.$$

La partie de la proposition qui concerne les nombres μ et ν est évidente. Supposons ensuite résoluble en positifs entiers l'équation (26), puis désignons par u, v une solution quelconque, les deux nombres u et v sont nécessairement tous deux impairs. Posons ensuite

(28) $$\xi = u^2 - (-1)^\mu, \quad \eta = uv,$$

un calcul direct donnera, en vertu de (26),

$$\xi^2 - a\eta^2 = 1,$$

de sorte que nous aurons

$$\xi = A_{2n+1}, \quad \eta = B_{2n+1},$$

car η est un nombre impair, et les $B_{2n} = 2A_nB_n$ sont des nombres pairs.

Cela posé, nous aurons, en vertu de (23),

$$\xi = y^2_{2n\mu+\mu-1} - (-1)^\mu, \quad \eta = y_{2n\mu+\mu-1}z_{2n\mu+\mu-1},$$

donc les formules (28) donnent

(29) $$u = y_{2n\mu+\mu-1}, \quad v = z_{2n\mu+\mu-1},$$

savoir les expressions (27).

V. De la méthode de Brouncker.

Quant à la première méthode appliquée pour résoudre l'équation de Fermat, savoir la méthode de Brouncker, rédigée et publiée par Wallis[1], mais faussement attribuée à Pell, d'après une remarque erronée d'Euler[2], on lit par exemple dans les Cours de Lejeune Dirichlet[3].

[1] Commercium epistolicum, Londres 1658.

[2] Algebra, t. II, p. 242, herausgegeben von J. P. Grüson; Berlin 1797. Voir aussi G. Wertheim: Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 402; Brunswick 1902.

[3] Vorlesungen über Zahlentheorie, herausgegeben von R. Dedekind, 3e édition, p. 200; Brunswick 1879.

»... allein obwohl seine Methode [la méthode de Brouncker faussement attribuée à Pell] die Lösung in jedem Falle wirklich giebt, so lag doch in ihr nicht der Nachweis, dass sie immer zum Ziele führen muss.«

De même, Wertheim[1] dit:

»... [la méthode de Brouncker] hat nicht nur den Nachteil, höchst umständlich zu sein, sondern sie lässt auch nicht erkennen, dass die Aufgabe immer möglich ist.«

Ces remarques amènent tout naturellement le lecteur à se demander quelle est donc la nature cachée et énigmatique de cette méthode compliquée. Or, Euler ayant développé très nettement la méthode susdite, il est possible de donner une réponse complète à une telle question.

A cet effet, soit a la base en question, et soit k son nombre caractéristique, nous posons

$$(1) \qquad \sqrt{a} = \left[\alpha, (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_{\nu-2}, \alpha_{\nu-1}, 2\alpha)\right],$$

où il faut admettre $\nu = k$ ou $\nu = 2k$, selon que k est pair ou impair; c'est-à-dire que ν est toujours un nombre pair. De plus, nous désignons par

$$(2) \qquad \frac{y_0}{z_0}, \frac{y_1}{z_1}, \frac{y_2}{z_2}, \ldots, \frac{y_{\nu-2}}{z_{\nu-2}}, \frac{y_{\nu-1}}{z_{\nu-1}}$$

les ν premières réduites de la fraction continue (1), de sorte que nous aurons

$$(3) \qquad \begin{cases} A_1 = y_{\nu-1}, \quad B_1 = z_{\nu-1} \\ A_2 = y_{\nu-1}, \quad B_2 = z_{\nu-1}, \end{cases}$$

selon que k est pair ou impair.

Ces définitions adoptées, je dis que:

I. La méthode de Brouncker pour résoudre l'équation de Fermat

$$(4) \qquad x^2 - ay^2 = 1$$

[1] Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 219; Brunswick 1902.

n'est, du point de vue pratique, qu'un calcul successif et extrêmement compliqué des dénominateurs z_r des réduites (2), d'après les formules récursives

$$z_r = a_r z_{r-1} + z_{r-2}, \qquad 0 \leqq r \leqq \nu - 1, \tag{5}$$

puis $y_{\nu-1}$ se détermine, en vertu de la formule

$$y_{\nu-1} = a z_{\nu-1} + z_{\nu-2}; \tag{6}$$

c'est-à-dire que la méthode de Brouncker est, d'un point de vue pratique, l'établissement masqué et énormément compliqué de la fraction continue de Lagrange. Mais d'un point de vue théorique, la méthode de Brouncker présente d'autres difficultés considérables.

Or, il n'est pas possible de démontrer, d'un point de vue général, ce postulat, parce que le procédé de Brouncker n'est pas une méthode générale.

En effet, Euler[1] dit expressément:

»Diese [la méthode de Brouncker, faussement attribuée à Pell] ist aber nicht so beschaffen, dass sie auf eine allgemeine Art für eine jede Zahl a, sondern nur für einen jeden Fall besonders gebraucht werden kann.«

Cela posé, il ne nous reste donc qu'à examiner quelques-uns des exemples considéres par Euler, et, afin de mettre en pleine lumière la vraie nature de la méthode de Brouncker, nous coordonnons les racines carrées, appliquées par Euler, et les expressions correspondantes de y_r, savoir

$$y_r = \sqrt{a z_r^2 - (-1)^r \omega_r}, \qquad 0 \leqq r \leqq \nu - 1, \tag{7}$$

tirées directement de la définition des nombres ω_r, savoir la formule (9) de l'article II.

[1] Algebra, herausgegeben von J. P. Grüson, t. II, p. 242; Berlin 1797.

Exemple I. $a = 6, \quad \nu = k = 2.$

Dans ce cas, la fraction continue et ses deux premières réduites deviennent

$$\sqrt{6} = \left[2, (2, 4)\right], \quad \frac{2}{1}, \ \frac{5}{2},$$

et l'on aura, d'après Euler,

$$m^2 = 6n^2 + 1, \quad m > 2n, \quad m = 2n + p,$$

d'où, en éliminant m, puis cherchant n de l'équation quadratique ainsi obtenue,

$$n = \frac{2p + \sqrt{6p^2 - 2}}{2}, \quad y_0 = \sqrt{6z_0^2 - 2},$$

ce qui donnera $n > 2p$, savoir $n = 2p + q$, d'où il résulte, en éliminant n, puis cherchant p de l'équation quadratique ainsi obtenue,

$$p = 2q + \sqrt{6q^2 + 1},$$

où la racine carrée est de la même forme que celle obtenue pour m, savoir

$$m = \sqrt{6n^2 + 1}.$$

Posons ensuite $q = 0$, nous aurons successivement

$$p = 1, \quad n = 2, \quad m = 5.$$

Exemple II. $a = 7, \quad \nu = k = 4,$

ce qui donnera la fraction continue et ses 4 premières réduites

$$\sqrt{7} = \left[2, (1, 1, 1, 4)\right], \quad \frac{2}{1}, \ \frac{3}{1}, \ \frac{5}{2}, \ \frac{8}{3}.$$

Posons ensuite avec Euler

$$m^2 = 7n^2 + 1, \quad m > 2n, \quad m = 2n + p,$$

nous aurons, par le procédé indiqué dans l'exemple I,

$$n = \frac{2p + \sqrt{7p^2 - 3}}{3}, \quad y_2 = \sqrt{7z_2^2 - 3};$$

$$n > p, \quad n = p + q$$

$$p = \frac{q + \sqrt{7q^2 + 2}}{2}, \quad y_1 = \sqrt{7z_1^2 + 2};$$

$$p > q, \quad p = q + r$$

$$q = \frac{r + \sqrt{7r^2 - 3}}{3}, \quad y_0 = \sqrt{7z_0^2 - 3};$$

$$q > r, \quad q = r + s, \quad r = 2s + \sqrt{7s^2 + 1},$$

où la racine carrée est de la même forme que celle obtenue pour m, savoir

$$m = \sqrt{7n^2 + 1}.$$

Soit donc $s = 0$, on aura successivement

$$r = 1, \; q = 1, \; p = 2, \; n = 3, \; m = 8.$$

Quant à la méthode ainsi expliquée, Euler[1] fait la remarque caractéristique:

»Bisweilen gelangt man bald zu seinem Zweck, bisweilen aber werden dazu viele Operationen erfordert, nach Beschaffenheit der Zahl a, wovon man doch keine gewisse Kennzeichen angeben kann. Bis zu der Zahl 13 geht es noch ziemlich schnell; kömmt man aber zu dem Falle, wo $a = 13$, so wird die Rechnung viel weitläufiger, und daher wird es gut seyn, diesen Fall genauer zu betrachten.«

Cela posé, il nous semble utile de donner un aperçu de la résolution, d'après la méthode de Brouncker, de l'équation de Fermat qui correspond à $a = 13$.

Exemple III. $a = 13, \; k = 5, \; \nu = 2k = 10.$

La fraction continue correspondante

$$\sqrt{13} = [3, (1, 1, 1, 1, 6, 1, 1, 1, 1, 6)]$$

a les 10 premières réduites

[1] Algebra, herausgegeben von J. P. Grüson, t. II, p. 246; Berlin 1797.

$$(8)\quad \frac{3}{1},\ \frac{4}{1},\ \frac{7}{2},\ \frac{11}{3},\ \frac{18}{5},\ \frac{119}{33},\ \frac{137}{38},\ \frac{256}{71},\ \frac{393}{109},\ \frac{649}{180}.$$

Posons maintenant, avec EULER

$$m = 13n^2 + 1, \quad m > 3n, \quad m = 3n + p,$$

nous aurons, comme dans les deux exemples précédents,

$$m = 3n + p, \quad n = \frac{3p + \sqrt{13p^2 - 4}}{4}, \quad y_8 = \sqrt{13z_8^2 - 4}$$

$$n = p + q, \quad p = \frac{q + \sqrt{13q^2 + 3}}{3}, \quad y_7 = \sqrt{13z_7^2 + 3}$$

$$p = q + r, \quad q = \frac{2r + \sqrt{13r^2 - 3}}{3}, \quad y_6 = \sqrt{13z_6^2 - 3}$$

$$q = r + s, \quad r = \frac{s + \sqrt{13s^2 + 4}}{4}, \quad y_5 = \sqrt{13z_5^2 + 4}$$

$$r = s + t, \quad s = 3t + \sqrt{13t^2 - 1}, \quad y_4 = \sqrt{13z_4^2 - 1}$$

$$s = 6t + u, \quad t = \frac{3u + \sqrt{13u^2 + 4}}{4}, \quad y_3 = \sqrt{13z_3^2 + 4}$$

$$t = u + v, \quad u = \frac{v + \sqrt{13v^2 - 3}}{3}, \quad y_2 = \sqrt{13z_2^2 - 3}$$

$$u = v + x, \quad v = \frac{2x + \sqrt{13x^2 + 3}}{3}, \quad y_1 = \sqrt{16z_1^2 + 3}$$

$$v = x + y, \quad x = \frac{y + \sqrt{13y^2 - 4}}{4}, \quad y_0 = \sqrt{16z_0^2 - 4}$$

$$x = y + z, \quad y = 3z + \sqrt{13z^2 + 1}.$$

Ayant ainsi obtenu une racine carrée de la même forme que celle qui représente m, savoir $\sqrt{13n^2 + 1}$, nous posons $z = 0$, et nous trouvons successivement

$$y = 1,\ x = 1,\ v = 2,\ u = 3,\ t = 5,\ s = 33,\ r = 38,\ q = 71,$$
$$p = 109,\ n = 180,\ m = 649,$$

savoir les dénominateurs des réduites (8) et le numérateur de la dernière.

De plus, on voit que les relations rationnelles établies entre les m, n, p, q etc., ne sont autre chose que les formules récursives (5), appliquées aux dénominateurs des réduites (8), suppléées par la formule (6) correspondante.

On voit, du reste, que les exemples $a = 7$, $a = 13$ sont peu caractéristiques, à cause des nombreux nombres 1 dans les périodes, mais Euler n'en donne pas d'autres plus caractéristiques, et il saute aux yeux que ces exemples confirment parfaitement notre postulat concernant la méthode de Brouncker.

Remarquons que cette méthode donne dans l'ordre inverse les formules récursives (5) et par conséquent aussi les dénominateurs z_r, mais ce renversement ne joue aucun rôle pour la fraction continue, parce que sa période est symétrique.

Revenons maintenant au cas $a = 13$; Euler poursuit ses calculs sans s'arrêter à la relation curieuse

$$s = 3t + \sqrt{13t^2 - 1}, \quad y_{-1}^2 - 13z_{-1}^2 = -1,$$

savoir à la résolution de l'équation indéterminée

$$x^2 - 13y^2 = -1,$$

ce qui s'accorde bien avec le fait que les équations

$$x^2 - ay^2 = -1$$

sont restées complètement inaperçues jusqu'à ce que Lagrange a donné sa résolution ingénieuse de l'équation de Fermat.

Remarquons encore que le cas $a = 13$ donne des relations de la forme

$$\omega_r z_{r+1} = p_r z_r + y_r, \tag{9}$$

où les p_r sont des positifs entiers que nous avons à étudier dans l'article qui suit. De plus, les formules en question montrent une périodicité des nombres p_r, analogue à celle que nous avons établie, dans l'article II, pour les ω_r.

Revenons maintenant à la méthode de Brouncker.

Euler[1], ayant terminé les longs calculs exigés par $a = 13$, remarque:

»Aus diesem Beyspiele sieht man deutlich, wie weitläufig eine solche Rechnung werden könne. Denn unter den grösseren Zahlen muss man oft wohl zehn mal mehr Operationen machen, als hier bey der Zahl 13 vorgekommen sind: man kann auch nicht wohl voraus sehen, bey welchen Zahlen so grosse Mühe erfordert wird.«

Oui, les manques fondamentaux de la méthode de Brouncker sont évidents. En effet, du point de vue théorique, la méthode étant complètement heuristique, elle ne peut donner aucune démonstration générale de l'existence des positifs entiers qui satisfont à l'équation correspondante de Fermat. Mais, de plus, la méthode de Brouncker exige la connaissance des nombres ω_r et p_r, étrangers à la méthode de Lagrange. Or, cette dernière méthode fondée, c'est-à-dire l'existence des solutions de l'équation de Fermat établie, la méthode de Brouncker nous permet une étude plus approfondie de la fraction continue de Lagrange, nous le verrons dans l'article qui suit.

En second lieu, du point de vue pratique, la méthode de Brouncker est énormément compliquée, comme le montre clairement le cas $a = 13$ qui exige, en effet, 10 évaluations numériques pour déterminer les α_r, 9 éliminations et 9 résolutions d'une équation quadratique pour déterminer les valeurs

$$A_2 = 649, \quad B_2 = 180.$$

[1] Algebra, herausgegeben von J. P. Grüson, t. II, p. 249; Berlin 1797.

Quant à la méthode de LAGRANGE, elle exige seulement le calcul des trois premières des réduites (8), parce que les formules (12) de l'article III donnent

$$B_1 = z_4 = 2^2 + 1^2 = 5$$
$$A_1 = y_4 = 7 \cdot 2 + 4 \cdot 1 = 18,$$

et nous aurons donc, en vertu des formules récursives de LAGRANGE, que nous avons à étudier, dans l'article VII,

$$A_2 = 2A_1^2 + 1 = 649$$
$$B_2 = 2A_1 B_1 = 180.$$

VI. Des nombres ω_r et p_r.

Revenons maintenant aux positifs entiers p_r, définis heuristiquement par la formule (9) de l'article précédent, savoir

(1) $$\omega_r z_{r+1} = p_r z_r + y_r.$$

A cet effet, supposons vraie cette formule, puis appliquons la définition des nombres ω_r, indiquée par la formule (9) de l'article II, savoir

(2) $$y_r^2 - a z_r^2 = (-1)^{r-1} \omega_r,$$

nous aurons

$$z_{r+1}(y_r^2 - a z_r^2) = (-1)^{r-1}(p_r z_r + y_r),$$

ou, ce qui est la même chose

$$y_r\left(y_r z_{r+1} + (-1)^r\right) = z_r\left(a z_r z_{r+1} - (-1)^r p_r\right).$$

Appliquons ensuite l'équation, fondamentale dans la théorie des fractions continues,

(3) $$y_r z_{r+1} - z_r y_{r+1} = (-1)^{r+1},$$

il résulte, après un simple calcul,

(4) $$y_r y_{r+1} - a z_r z_{r+1} = (-1)^{r+1} p_r.$$

Inversement, définissons, par la formule (4), la suite des nombres p_r, puis cherchons, de (3) et (4), les valeurs de y_{r+1} et de z_{r+1}, nous trouvons, outre la formule (1), cette autre formule analogue à (1)

$$\omega_r y_{r+1} = p_r y_r + a z_r, \tag{5}$$

de sorte qu'il ne nous reste qu'à démontrer que les nombres entiers p_r sont toujours positifs.

A cet effet, nous avons tout d'abord à démontrer deux propriétés des nombres entiers p_r, définis par la formule (4), savoir:

I. Les nombres p_r sont périodiques, parce que

$$p_{nk+r} = p_r, \qquad 0 \leqq r \leqq k-3, \tag{6}$$

et les nombres p_r qui appartiennent à la même période sont symétriques, car

$$p_{k-r-3} = p_r, \qquad 0 \leqq r \leqq k-3. \tag{7}$$

En effet, la formule (6) est une conséquence immédiate des formules générales (8) de l'article II, tandis que la formule (7) provient directement des formules (15) de l'article III, de sorte que la démonstration des formules (6) et (7) est parfaitement analogue à la démonstration des formules correspondantes pour les ω_r.

Cela posé, il nous reste seulement à démontrer que les p_{2r} sont toujours positifs. En effet, soit, dans (6), $n = 1$ et k et r des nombres impairs, il est évident que $k+r$ est pair. De même, soit, dans (7), k pair et r impair, le nombre $k-r-3$ est pair.

Démontrons maintenant que les p_{2r} sont toujours positifs. A cet effet, nous posons, quel que soit l'indice r,

$$\frac{y_{2r}}{z_{2r}} = \sqrt{a} - \varepsilon_{2r}, \qquad \frac{y_{2r+1}}{z_{2r+1}} = \sqrt{a} + \varepsilon_{2r+1},$$

les nombres irrationnels ε_{2r} et ε_{2r+1} sont tous deux positifs, et nous aurons, en outre, $\varepsilon_{2r} > \varepsilon_{2r+1}$. Multiplions maintenant les deux formules susdites, il résulte

$$\frac{y_{2r}\,y_{2r+1}}{z_{2r}\,z_{2r+1}} - a = -(\varepsilon_{2r} - \varepsilon_{2r+1})\sqrt{a} - \varepsilon_{2r}\,\varepsilon_{2r+1} < 0,$$

ou, ce qui est la même chose, les p_{2r} sont toujours positifs.

Or, l'existence des formules heuristiques (1) et (5) étant ainsi rigoureusement établie, les formules (2) et (4) montrent clairement l'analogie des deux suites formées des nombres ω_r et des nombres p_r.

Quant au nombre p_{k-2}, qui ne figure pas dans la formule (7), les équations (6) et (7) de l'article II, savoir

$$y_{k-1} = a z_{k-1} + z_{k-2}, \quad a z_{k-1} = a y_{k-1} + y_{k-2},$$

donnent immédiatement

$$p_{k-2} = a, \tag{8}$$

résultat qui est intéressant, nous le verrons dans ce qui suit.

Les nombres ω_r et p_r, introduits par la méthode de Brouncker, jouent un rôle intéressant dans la théorie de la fraction continue de Lagrange. Or, pour mettre en pleine lumière les propriétés fondamentales des nombres susdits, nous avons tout d'abord à démontrer la proposition:

II. Soit a une base quelconque, les deux valeurs $a = 3$ et $a = 8$ seulement exceptées, on aura toujours, quel que soit r,

$$\omega_r < \frac{a}{2}. \tag{9}$$

On aura, en effet, en vertu de la définition de ω_r, savoir la formule (2),

$$\frac{\omega_r}{z_r^2} = \left| \frac{y_r^2}{z_r^2} - a \right| < \left| \frac{y_r^2}{z_r^2} - \frac{y_{r+1}^2}{z_{r+1}^2} \right|,$$

ce qui donnera

$$\omega_r < \frac{y_r z_{r+1} + z_r y_{r+1}}{z_{r+1}^2} < \frac{2y_{r+1}}{z_{r+1}}.$$

De plus, nous aurons évidemment

$$\frac{y_{r+1}}{z_{r+1}} < \sqrt{a} + \frac{1}{z_{r+1} z_{r+2}} < \sqrt{a} + \frac{1}{z_{r+2}} \leqq \sqrt{a} + \frac{1}{2},$$

ce qui donnera

$$\omega_r < \frac{2y_{r+1}}{z_{r+1}} < 2\sqrt{a} + 1,$$

donc nous aurons certainement

$$\omega_r < \frac{a}{2},$$

pourvu que

$$2\sqrt{a} + 1 < \frac{a}{2}, \quad a > 4\sqrt{a} + 2,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(\sqrt{a} - 2)^2 > 6, \quad \sqrt{a} - 2 > \sqrt{6},$$

savoir

$$a > 10 + 4\sqrt{6},$$

ce qui a certainement lieu pour $a \geqq 20$, car $2\sqrt{6} < 5$.

Cela posé, il s'agit seulement des onze nombres

(10) 3, 6, 7, 8, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 19,

car les nombres 2, 5, 10, 17, étant de la forme $\alpha^2 + 1$, ne donnent aucun nombre ω_r outre $\omega_0 = 1$.

Quant aux sept des nombres (10), savoir

(11) 3, 6, 8, 11, 12, 15, 18,

ils sont contenus dans les expressions

$$\alpha^2 - 1, \ \alpha^2 + 2, \ \alpha^2 + \alpha,$$

et les périodes des fractions continues correspondantes ne contiennent que deux nombres, de sorte qu'il s'agit seulement du nombre ω_0 qui a les valeurs correspondantes

(11 bis) $$2, 2, 4, 2, 3, 6, 2.$$

De plus, les nombres 7 et 14 sont de la forme $\alpha^2 - 2$, et la fraction continue correspondante, savoir

$$\sqrt{\alpha^2 - 2} = \left[\alpha - 1, (1, \alpha - 2, 1, 2\alpha - 2)\right], \quad \alpha \geq 3,$$

a les deux premières réduites

$$\frac{\alpha - 1}{1}, \quad \frac{\alpha}{1},$$

ce qui donnera

$$\omega_0 = \omega_2 = 2\alpha - 3, \quad \omega_1 = 2,$$

et l'on aura, pour $\alpha \geq 3$,

$$\alpha^2 - 2 > 4\alpha - 6, \quad \alpha^2 - 4\alpha + 4 > 0; \quad \alpha^2 > 4.$$

Cela posé, il ne nous reste que les deux nombres 13 et 19, et la fraction continue

$$\sqrt{13} = \left[3, (1, 1, 1, 1, 6)\right]$$

donnera

$$\omega_0 = \omega_3 = 4, \quad \omega_1 = \omega_2 = 3,$$

tandis que nous aurons

$$\sqrt{19} = \left[4, (2, 1, 3, 1, 2, 8)\right],$$

et les valeurs de ω_r deviennent

$$\omega_0 = \omega_4 = 3, \quad \omega_2 = 2, \quad \omega_1 = \omega_3 = 5.$$

Ces calculs faits, on voit, en vertu de (11) et (11 bis), que les nombres (10) donnent seulement deux exceptions de l'inégalité (9), savoir $a = 3$, $\omega_0 = 2$ et $a = 8$, $\omega_0 = 4$.

L'inégalité fondamentale (9) ainsi établie, nous avons à revenir aux nombres p_r.

A cet effet, multiplions par az_{r+1}, respectivement par y_{r+1} les formules (1) et (5), puis soustrayons les deux équations ainsi obtenues, nous aurons la formule curieuse

(12) $$\omega_r \omega_{r+1} = a - p_r^2,$$

ce qui donnera, quel que soit l'indice r,

$$p_r < \sqrt{a}, \tag{13}$$

et nous avons donc la proposition:

III. Soit a une base quelconque, on aura toujours, quel que soit l'indice r,

$$p_r \leqq a. \tag{14}$$

Quant à ce dernier résultat, la formule (8) montre que p_r peut avoir la valeur maximum a.

En second lieu, éliminons de (1) et (5) et de l'expression de ω_{r+1} les y_{r+1} et les z_{r+1}, en appliquant les formules récursives ordinaires, nous aurons respectivement

$$p_r + p_{r-1} = a_r \omega_r \tag{15}$$

$$\omega_{r+1} - \omega_{r-1} = 2a_r p_{r-1} - a_r^2 \omega_r, \tag{16}$$

d'où il résulte, en éliminant ω_r,

$$\omega_{r+1} - \omega_{r-1} = a_r (p_{r-1} - p_r). \tag{17}$$

Appliquons maintenant les inégalités (14), puis remarquons que $\omega_r \geqq 2$, nous aurons la proposition:

IV. Soit k le nombre caractéristique de la base a, on aura, dans la fraction continue, infinie et périodique,

$$\sqrt{a} = \left[a, (a_1, a_2, a_3, \ldots, a_{k-2}, a_{k-1}, 2a)\right],$$

constamment

$$a_r \leqq a, \quad 1 \leqq r \leqq k-1. \tag{18}$$

Revenons encore une fois à la définition des ω_r, savoir la formule (2), puis appliquons la formule (16) de l'article III, nous aurons la proposition curieuse:

V. Soit a une base de première espèce ayant le nombre caractéristique $k > 1$, on aura constamment

(19) $y_0^2 + y_1^2 + y_2^2 + \ldots + y_{k-2}^2 = a(z_0^2 + z_1^2 + z_2^2 + \ldots + z_{k-2}^2)$.

Soit, au contraire, la base a de seconde espèce, ayant le nombre caractéristique $k = 2\mu$, on aura, en vertu de (2),

(20) $$\sum_{r=0}^{r=\mu-2} y_r^2 - a \sum_{r=0}^{r=\mu-2} z_r^2 = (-1)^{\mu}\omega_{\mu-1} + 2\sum_{r=0}^{r=\mu-2} (-1)^{r+1}\omega_r,$$

où il faut supposer naturellement $\mu \geq 2$, tandis que l'on aura, pour $\mu = 1$,

(20 bis) $$y_0^2 - az_0^2 = -\omega_0.$$

Quant à la différence qui figure au premier membre de (20), je ne me rappelle pas avoir vu un seul cas, où elle est positif ou zéro, mais j'ignore complètement les propriétés générales de cette différence.

CHAPITRE II

Propriétés générales des solutions.

VII. Formules d'addition et formules logarithmiques.

Revenons maintenant aux formules (8) et (8 bis) de l'article II, savoir les formules récursives

$$(1)\qquad \begin{cases} y_{nk+r} = A_n y_r + aB_n z_r \\ z_{nk+r} = A_n z_r + B_n y_r \end{cases}$$

et les formules inverses

$$(2)\qquad \begin{cases} y_r = (-1)^{nk}(A_n y_{nk+r} - aB_n z_{nk+r}) \\ z_r = (-1)^{nk}(A_n z_{nk+r} - B_n y_{nk+r}), \end{cases}$$

il est évident que les formules (1) permettent de déterminer les numérateurs et les dénominateurs appartenant à une période quelconque de la fraction continue

$$(3)\qquad \sqrt{a} = \left[\alpha, (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \ldots, \alpha_{k-1}, 2\alpha)\right],$$

où k est le nombre caractéristique de la base a, pourvu que les nombres susdits, appartenant à la première période, et les solutions A_n et B_n de l'équation correspondante de FERMAT soient connus.

Soit maintenant $r = pk - 1$, où p est un positif entier quelconque, on aura les formules récursives, dues à LAGRANGE[1],

$$(4)\qquad \begin{cases} A_{n+p} = A_n A_p + aB_n B_p \\ B_{n+p} = A_n B_p + B_n A_p \end{cases}$$

[1] Mémoires de l'Académie de Berlin 1767, p. 174—176 (1769).

et les formules inverses

$$(5)\qquad \begin{cases} A_p = (-1)^{nk}(A_n A_{n+p} - aB_n B_{n+p}) \\ B_p = (-1)^{nk}(A_n B_{n+p} - B_n A_{n+p}), \end{cases}$$

tandis que l'hypothèse $r = pk - 2$ donnera

$$(6)\qquad \begin{cases} a_{n+p} = A_n a_p + aB_n b_p \\ b_{n+p} = A_n b_p + B_n a_p \end{cases}$$

et les formules inverses

$$(7)\qquad \begin{cases} a_p = (-1)^{nk}(A_n a_{n+p} - aB_n b_{n+p}) \\ b_p = (-1)^{nk}(A_n b_{n+p} - B_n a_{n+p}). \end{cases}$$

Cela posé, les formules (4) donnent immédiatement, par la conclusion de m à $m+1$, ces autres formules générales, également dues à LAGRANGE[1],

$$(8)\qquad (A_r \pm \sqrt{a}\, B_r)^n = A_{nr} \pm \sqrt{a}\, B_{nr},$$

savoir

$$(9)\qquad \begin{cases} A_{nr} = \dfrac{(A_r + \sqrt{a}\, B_r)^n + (A_r - \sqrt{a}\, B_r)^n}{2} \\ B_{nr} = \dfrac{(A_r + \sqrt{a}\, B_r)^n - (A_r - \sqrt{a}\, B_r)^n}{2\sqrt{a}}; \end{cases}$$

de plus, on aura, en appliquant la formule binomiale,

$$(10)\qquad \begin{cases} A_{nr} = \displaystyle\sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \binom{n}{2s} A_r^{n-2s} B_r^{2s} a^s \\ B_{nr} = \displaystyle\sum_{s=0}^{< \frac{n-1}{2}} \binom{n}{2s+1} A_r^{n-2s-1} B_r^{2s+1} a^s. \end{cases}$$

Or, ces deux dernières formules donnent immédiatement

[1] Loc. cit. pp. 226, 229.

deux propositions qui sont essentielles dans les recherches qui nous occupent ici, savoir:

I. Soit r et n des positifs entiers quelconques, B_{nr} est toujours divisible par B_r.

II. Tous les nombres A_{2nr+r} sont divisibles par A_r, tandis que A_{2nr} est toujours premier avec A_r.

On voit que le théorème I et la première partie du théorème II sont des conséquences immédiates des formules (10). Quant aux nombres A_{2nr}, on aura, en vertu de la première des formules (10), une expression de la forme

$$A_{2nr} = KA_r^2 + a^n B_r^{2n},$$

où K est un positif entier, et la formule

$$A_r^2 - aB_r^2 = (-1)^{rk} \tag{11}$$

montre clairement que A_r est premier et avec a et avec B_r.

Soit particulièrement $r = 1$, on voit que B_n est toujours divisible par B_1, et que A_{2n+1} est toujours divisible par A_1.

De plus, il est évident que les deux théorèmes susdits sont valables, quels que soient, dans (8), les positifs entiers A_r et B_r.

La publication la plus ancienne, où je me rappelle avoir vu le théorème I, est de Genocchi[1], mais, chose curieuse, dans l'»Educational Times«[2], on a proposé de démontrer que les B_{2n} sont divisibles par B_1, et les B_{2n+1}?

Posons maintenant, dans (4), $p = n$, il résulte

$$A_{2n} = A_n^2 + aB_n^2, \quad B_{2n} = 2A_nB_n, \tag{12}$$

d'où, en vertu de (11),

$$A_{2n} = 2A_n^2 - (-1)^{nk} = 2aB_n^2 + (-1)^{nk}, \tag{13}$$

ce qui donnera

[1] Annali di Mathematica (2) t. 2, p. 256—257; 1868.

[2] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 7 (1875), p. 96.

$$(14)\quad A_{2n} + (-1)^{nk} = 2A_n^2, \quad A_{2n} - (-1)^{nk} = 2aB_n^2.$$

Cela posé, soit a une base de première espèce, il résulte, en vertu de (12) et (13), que les plus petites solutions, x_1 et y_1, de l'équation

$$x^2 - ay^2 = 1,$$

savoir A_2 et B_2, se présentent nécessairement sous la forme

$$x_1 = 2n^2 + 1, \quad y_1 = 2nr.$$

Or, M. B. Niewenglouski[1] a démontré que cette condition nécessaire est suffisante aussi, afin que a soit une base de première espèce, savoir que l'équation

$$x^2 - ay^2 = -1$$

soit résoluble en positifs entiers.

Revenons maintenant aux formules (1), puis remplaçons n par $2n$, il résulte, en vertu de la première des formules (14),

$$\begin{aligned} y_{2nk+r} + (-1)^{nk} y_r &= 2A_n^2 y_r + 2aA_n B_n z_r \\ z_{nk+r} + (-1)^{nk} z_r &= 2A_n^2 z_r + 2A_n B_n y_r, \end{aligned}$$

ce qui donnera immédiatement

$$(15)\quad \begin{cases} y_{2nk+r} + (-1)^{nk} y_r = 2A_n y_{nk+r} \\ z_{2nk+r} + (-1)^{nk} z_r = 2A_n z_{nk+r}, \end{cases}$$

et l'on aura, en vertu de la dernière des formules (14), ces deux équations analogues aux précédentes

$$(16)\quad \begin{cases} y_{2nk+r} - (-1)^{nk} y_r = 2aB_n z_{nk+r} \\ z_{2nk+r} - (-1)^{nk} z_r = 2B_n y_{nk+r}. \end{cases}$$

Cela posé, appliquons la proposition I, il résulte, en vertu de la première des formules (16), cette autre proposition:

[1] Bulletin de la Société Mathématique de France, t. 35, p. 126—131; 1907.

III. Soit r un indice quelconque, on aura toujours

$$y_{2nk+r} \equiv (-1)^{nk} y_r \pmod{2aB_1}. \tag{27}$$

Soit maintenant, dans les formules (15) et (16), $r = pk - 1$, il résulte

$$\begin{cases} A_{2n+p} + (-1)^{nk} A_p = 2A_n A_{n+p} \\ B_{2n+p} + (-1)^{nk} B_p = 2A_n B_{n+p} \end{cases} \tag{18}$$

$$\begin{cases} A_{2n+p} - (-1)^{nk} A_p = 2aB_n B_{n+p} \\ B_{2n+p} - (-1)^{nk} B_p = 2B_n A_{n+p}, \end{cases} \tag{19}$$

tandis que l'hypothèse $r = pk - 2$ donnera de même

$$\begin{cases} a_{2n+p} + (-1)^{nk} a_p = 2A_n a_{n+p} \\ b_{2n+p} + (-1)^{nk} b_p = 2A_n b_{n+p} \end{cases} \tag{20}$$

$$\begin{cases} a_{2n+p} - (-1)^{nk} a_p = 2aB_n b_{n+p} \\ b_{2n+p} - (-1)^{nk} b_p = 2B_n a_{n+p}. \end{cases} \tag{21}$$

On voit que l'analogie entre les formules développées, pour les A_n et les B_n, et les formules fondamentales de la Trigonométrie est parfaite.

En effet, les formules (4) et (5) correspondent aux formules d'addition de cos $(x \pm y)$ et de sin $(x \pm y)$; de même, la formule (8) correspond à la formule de Moivre, tandis que les formules (18) et (19) sont analogues aux formules logarithmiques obtenues pour les expressions $\cos x \pm \cos y$ et $\sin x \pm \sin y$.

Or, dans l'article XII, nous avons à démontrer que cette analogie des formules susdites est une identité, parce que les A_n et les B_n sont, quelle que soit la base a, intimement liés aux polynomes de Cauchy.

VIII. Des nombres A_n et a_n.

Il est évident que les formules demontrées dans l'article précédent, donnent une suite de résultats intéressants concernant les nombres A_n et B_n.

Étudions tout d'abord les A_n, la première des formules (12) de l'article précédent, savoir

$$A_{2n} = A_n^2 + aB_n^2, \tag{1}$$

donnera immédiatement la proposition:

I. Le nombre $-a$ est résidu quadratique de tous les facteurs premiers de A_{2n}.

Appliquons ensuite la formule

$$A_{2n} = 2A_n^2 - (-1)^{nk}, \tag{2}$$

tirée directement de (1), il résulte de même:

II. Soit a une base de première espèce, et soit donc k un nombre impair, les facteurs premiers des A_{4n} sont tous de la forme $8\nu \pm 1$, tandis que les facteurs premiers des A_{4n+2} sont de la forme $8\nu + 1$ ou $8\nu + 3$.

III. Soit a une base de seconde espèce, et soit donc k un nombre pair, les facteurs premiers des A_{2n} sont tous de la forme $8\nu \pm 1$.

Appliquons ensuite les formules (14) et (19) de l'article précédent, savoir

$$A_{2n} - (-1)^{nk} = 2aB_n^2$$

$$A_{2n+1} - (-1)^{nk} A_1 = 2aB_nB_{n+1},$$

puis remarquons que les B_m sont tous divisibles par B_1, nous aurons:

IV. Les nombres A_m satisfont, quelle que soit la bas a, aux congruences

$$(3)\qquad \begin{cases} A_{2n} \equiv (-1)^{nk} & (\mathrm{mod}\ 2aB_1^2) \\ A_{2n+1} \equiv (-1)^{nk} A_1 & (\mathrm{mod}\ 2aB_1^2). \end{cases}$$

Or, il est bien curieux, ce me semble, que les nombres a_n, savoir les y_{nk-2}, satisfassent à des congruences analogues à (3).

En effet, la première des formules (21) de l'article précédent donnera, pour $p = 1$,

$$a_{2n+1} - (-1)^{nk} a_1 = 2aB_1 b_{n+1};$$

appliquons ensuite la formule (7) de l'article II, savoir

$$aB_m = \alpha A_m + a_m,$$

il résulte pour $m = 2n$,

$$2aA_nB_n = \left(A_{2n} \pm (-1)^{nk}\right)\alpha + \left(a_{2n} \pm (-1)^{nk}\alpha\right),$$

et nous aurons donc, en vertu du théorème précédent:

V. Les nombres $a_m = y_{mk-2}$ satisfont, quelle que soit la base a, aux congruences

$$(4)\qquad \begin{cases} a_{2n} \equiv (-1)^{nk-1}\alpha & (\mathrm{mod}\ 2aB_1) \\ a_{2n+1} \equiv (-1)^{nk} a_1 & (\mathrm{mod}\ 2aB_1). \end{cases}$$

La première de ces deux congruence est bien remarquable en comparaison avec la congruence (14) de l'article II.

Quant aux deux derniers théorèmes, il est évident que les deux congruences contenant les A_m et les a_m présentent une différence essentielle, selon que la base a est de première ou de seconde espèce.

En effet, soit a une base de première espèce, et soit donc le nombre caractéristique k impair, nous connaissons dès à présent le reste modulo $2aB_1$ de tous les x et de tous les a_m, tirés de l'équation

$$(5)\qquad x^2 - ay^2 = 1.$$

Soit, au contraire, a une base de seconde espèce, et soit donc le nombre caractéristique k pair, nous ne connaissons dès à présent que les restes modulo $2aB_1$ des A_{2n} et des a_{2n} tirés de l'équation correspondante (5). Quant aux restes des A_{2n+1} et des a_{2n+1}, il ne sont pas généralement égaux à ± 1 ou à $\pm \alpha$, mais ces restes fixes se présentent certainement dans le cas spécial, où la base a est une puissance impaire d'un nombre premier impair, cas spécial que nous avons à étudier plus amplement ici.

A cet effet, remarquons tout d'abord que LEGENDRE[1] a démontré qu'un nombre premier de la forme $4\nu + 1$ est toujours une base de première espèce, nous avons à généraliser, dans l'article X, ce théorème, en démontrant que la puissance

$$a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}, \quad \varrho \geqq 0, \tag{6}$$

a la même propriété. De plus, nous démontrerons directement, dans l'article XXIII, que la puissance (6) du nombre premier $4\nu + 1$ est toujours une base de première espèce.

Cela posé, il résulte immédiatement des théorèmes IV et V:

VI. Pour la base $a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}$, où $4\nu + 1$ est un nombre premier, on aura les congruences

$$\begin{cases} A_{2n} \equiv (-1)^n & \pmod a \\ a_{2n} \equiv (-1)^{n-1}\alpha & \pmod a \end{cases} \tag{7}$$

$$\begin{cases} A_{2n+1} \equiv (-1)^n A_1 & \pmod a \\ a_{2n+1} \equiv (-1)^n a_1 & \pmod a. \end{cases} \tag{8}$$

Quant au nombre premier $4\nu + 3$, il est toujours une base de seconde espèce, parce qu'il ne peut jamais diviser la somme $x^2 + 1$, et il est évident que la puissance

[1] Théorie des Nombres, t. I, p. 65; 3e édition, Paris 1830.

$$a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1} \quad \varrho \geqq 0, \tag{9}$$

est aussi une base de seconde espèce.

Or, dans ce cas, l'équation de FERMAT

$$(A_1 + 1)(A_1 - 1) = aB_1^2$$

donnera une congruence de la forme

$$A_1 \equiv (-1)^{\varepsilon} \pmod{a}, \tag{10}$$

où l'exposant ε est facile à déterminer. En effet, il résulte, en vertu de la première des formules (23) de l'article IV,

$$y_{\mu-1}^2 + (-1^{\nu} - (-1)^{\varepsilon} \equiv 0 \pmod{a},$$

tandis que la première des formules (25) de l'article IV donnera

$$y_{\mu-1}^2 + (-1)^{\nu} 2 \equiv 0 \pmod{a}.$$

Cela posé, on aura pour l'exposant ε qui figure dans la congruence (10)

$$\varepsilon = \nu - 1.$$

Appliquons ensuite l'identité

$$aB_1 = \left(A_1 + (-1)^{\nu}\right)\alpha + \left(a_1 - (-1)^{\nu}\alpha\right),$$

tirée directement de la formule (7) de l'article II, nous aurons cet autre théorème, supplémentaire au précédent:

VII. Pour la base $a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}$, où $4\nu + 3$ est un nombre premier, on aura les congruences

$$\begin{cases} A_n \equiv (-1)^{n\nu+n} & \pmod{a} \\ a_n \equiv (-1)^{n\nu+n-1}\alpha & \pmod{a}. \end{cases} \tag{11}$$

IX. Des nombres B_n.

Les nombres B_n qui correspondent à une base quelconque, savoir les valeurs de y, tirées de l'équation de FERMAT

(1) $$x^2 - ay^2 = \pm 1,$$

présentent un intérêt particulier, parce qu'ils admettent un algorithme analogue à celui de la division ordinaire, mais notamment parce qu'ils donnent naissance aux rangs des nombres entiers, essentiels dans la théorie de l'équation de Fermat,

Quant aux formules de ce genre, en partie déjà connues, et aux autres que nous avons à déduire, nous prenons pour point de départ l'équation de Fermat, analogue à (1),

(2) $$u^2 - ap^2v^2 = \pm 1,$$

ou p désigne un positif entier quelconque, équation déjà mentionnée dans l'article I, afin d'établir qu'un positif entier quelconque divise une infinité des nombres B_n, problème que nous avons à étudier plus amplement dans l'article présent et dans celui qui suit.

A cet égard, nous avons tout d'abord à introduire une définition qui facilite les démonstrations, en simplifiant la terminologie.

En effet, soit p un positif entier quelconque, et soit B_r le plus petit des nombres B_m qui soit divisible par p, nous disons que p est, pour la base a, du rang r.

Soient maintenant

(3) $$u = \alpha_1, \quad v = \beta_1$$

les plus petites solutions en positifs entiers de l'équation (2), il existe, en vertu de (1), un indice r, tel que

(4) $$\alpha_1 = A_r, \quad p\beta_1 = B_r,$$

et p est donc du rang r, parce que p ne peut diviser aucun B_m plus petit que B_r.

Remarquons ensuite que les solutions générales α_n et β_n de l'équation (2) se déterminent par la formule

$$(\alpha_1 \pm p\sqrt{a}\beta_1)^n = \alpha_n \pm p\sqrt{a}\beta_n,$$

ce qui n'est, en vertu de (4), autre chose que celle-ci

$$(A_r \pm \sqrt{a}B_r)^n = A_{nr} \pm \sqrt{a}B_{nr},$$

donc nous aurons, quel que soit l'indice n,

$$\alpha_n = A_{nr}, \quad p\beta_n = B_{nr}, \tag{5}$$

ce qui donnera le théorème essentiel:

I. Soit le positif entier p, quelconque du reste, du rang r pour la base a, les B_{nr} représentent l'ensemble des B_m qui sont divisibles par p, et les solutions générales de l'équation (2) sont déterminées par les formules (5).

Appliquons maintenant les formules récursives de Lagrange

$$B_{m+n} = A_n B_m + B_n A_m$$
$$(-1)^{nk} B_{m-n} = A_n B_m - B_n A_m,$$

où k est le nombre caractéristique de la base a, nous aurons immédiatement les deux propositions suivantes:

II. Un diviseur commun de B_m et de B_n est aussi diviseur des deux nombres $B_{m\pm n}$.

III. Soit f le plus grand commun diviseur des indices m et n, un diviseur commun quelconque des nombres B_m et B_n est aussi diviseur de B_f.

En effet, soit tout d'abord m divisible par n, n est le plus grand commun diviseur de m et n, et la proposition est évidente.

Soit ensuite

$$m = nq + s, \quad 0 < s < n,$$

et soit p un diviseur commun de B_m et B_n, il résulte, en vertu de I et II, que p est aussi diviseur de B_s, et ainsi de suite.

Cela posé, nous aurons de plus la proposition:

IV. Soient r et s les rangs de p et de q, et soit n le plus petit commun multiple de r et s, le produit pq est du rang n.

Soit, en effet, B_m divisible et par p et par q, l'indice m est aussi divisible et par r et par s, et il est évident que le produit pq est du rang n.

Remarquons ensuite que B_r est le plus grand de tous les nombres du rang r, il résulte, en vertu de II, III, IV:

V. Soit B_m divisible par B_n, l'indice m est divisible par l'indice n, et inversement.

VI. Soit M le plus petit commun multiple des indices m et n, le produit $B_m B_n$ est du rang M.

VII. Soit f le plus grand commun diviseur des indices m et n, B_f est le plus grand commun diviseur de B_m et B_n.

Quelques-uns de ces théorèmes concernant les nombres B_m et B_n sont bien connus,[1] mais on ne semble pas avoir remarqué jusqu'ici qu'ils sont des cas particuliers d'autres théorèmes beaucoup plus généraux.

Quant à la base a, nous aurons à démontrer le théorème:

VIII. Le diviseur p de la base a est précisément du rang p, pourvu que p et B_1 soient premiers entre eux.

En effet, soit, dans la dernière des formules (10) de l'article VIII, $r = 1$, on aura une expression de la forme

$$B_n = nA_1^{m-1}B_1 + aK,$$

où K est un positif entier. Or, remarquons que p est premier et avec A_1 et avec B_1, il est évident que B_n n'est

[1] Voir P. Bachmann: Niedere Zahlentheorie, t. II, p. 80; Leipsic 1910.

divisible par p que dans le cas, où n est divisible par p; c'est-à-dire que p est précisément du rang p.

Nous avons encore à démontrer un théorème essentiel concernant les nombres A_m, savoir:

IX. La nombre A_r, supposé plus grand que l'unité, est du rang $2r$, et les nombres B_{2nr} et A_{2nr+r} représentent les ensembles des nombres B_m et A_m qui sont divisibles par A_r.

La formule

$$B_{2r} = 2A_rB_r$$

montre clairement que B_{2r} est toujours divisible par A_r. Supposons maintenant que B_m, où $m < 2r$, soit divisible par A_r, nous aurons nécessairement $m > r$, parce que $A_r > B_r$. Soit ensuite $m = r + s$, on aura donc $0 < s < r$, et la formule

$$B_{r+s} = B_rA_s + A_rB_s,$$

où A_r et B_r sont premiers entre eux, montre clairement que A_s est divisible par A_r, pourvu que B_{r+s} le soit, ce qui est impossible.

Cela posé, il ne nous reste évidemment qu'à démontrer que les A_{2nr+r} sont les seuls nombres A_m qui soient divisibles par A_r.

Or, nous savons déjà, d'après le théorème II de l'article VII, que les A_{2nr+r} sont tous divisibles par A_r. Soit ensuite A_m divisible par A_r, je dis que le nombre A_{m+s}, où $0 < s < 2r$, ne peut jamais être divisible par A_r, ce qui est une conséquence immédiate de la formule

$$A_{m+s} = A_mA_s + aB_mB_s,$$

parce que A_r est premier et avec a et avec B_m; du plus A_r est du rang $2r$, de sorte que B_s ne peut pas être divisible par A_r.

X. Du rang d'un nombre entier.

Le rang d'un positif entier que nous venons d'introduire, dans l'article précédent, joue un rôle si important dans la théorie de l'équation de FERMAT qu'il nous semble utile de développer une suite de théorèmes concernant cette idée.

I. Soit m le rang du nombre premier p, et soit B_m divisible précisément par p^ϱ, la puissance p^r, où $r > \varrho$, est du rang $mp^{r-\varrho}$.

La dernière des formules (10) de l'article VII se présentant sous la forme

$$B_{mn} = B_m (n A_m^{n-1} + B_m^2 K), \tag{1}$$

où K est un positif entier, il est évident que B_{mn} n'est divisible par $p^{\varrho+1}$ que dans le cas, où n est divisible par p; c'est-à-dire que $p^{\varrho+1}$ est du rang mp. Remplaçons maintenant, dans (1), m par mp, il résulte que $p^{\varrho+2}$ est du rang mp^2, et ainsi de suite.

Mais comment déterminer les deux nombres m et ϱ, parfaitement définis, pourvu que a et p soient donnés?

On aura immédiatement, comme corollaire du théorème I, la proposition:

II. Soit le nombre premier impair p du rang impair, une puissance quelconque de p est aussi du rang impair.

Considérons maintenant une base a de première espèce, puis supposons que le positif entier p soit du rang m, les deux nombres

$$C_1 = A_m, \; D_1 = \frac{B_m}{p}$$

satisfont à l'équation de FERMAT

$$C_1^2 - (ap^2) D_1^2 = (-1)^m,$$

ce qui donnera le théorème:

III. Soit a une base de première espèce, le nombre ap^2 est une base de première ou de seconde espèce, selon que le rang de p est un nombre impair ou pair.

On aura, comme corollaire de ce théorème, la proposition:

IV. Soit a une base de première espèce, le nombre aB_{2n+1}^2 a toujours la même propriété, tandis que tous les nombres aA_n^2 sont des bases de seconde espèce.

En se rappelant que LEGENDRE[1] a démontré qu'un nombre premier de la forme $4\nu+1$ est toujours une base de première espèce, il résulte, en vertu de II, un théorème essentiel que nous venons de mentionner, dans l'article VIII, et que nous avons à démontrer, d'un autre point de vue, dans l'article XXIII, savoir:

V. Soit $4\nu+1$ un nombre premier, la puissance $(4\nu+1)^{2\varrho+1}$ est toujours une base de première espèce.

En effet, soit $a = 4\nu+1$, on voit, en vertu de la formule

$$B_n = nA_1^{n-1}B_1 + aK,$$

appliquée dans l'article précédent, que a est ou du rang 1 ou du rang $4\nu+1$, de sorte que le rang de a est toujours un nombre impair.

VI. Un nombre du rang impair ne peut diviser aucun des nombres A_m, de sorte que deux nombres A_m et B_{2n+1} sont toujours premiers entre eux, quels que soient leurs indices.

Soit $2r+1$ le rang de p, et soit A_m divisible par p, il est évident que B_{2m} est aussi divisible par p, de sorte que

[1] Théorie des Nombres, t. I, p. 65; 3e édition; Paris 1830.

$2m$, savoir m, est nécessairement divisible par $2r+1$, ce qui entraîne que B_m soit divisible par p, supposition impossible, parce que A_m et B_m sont premiers entre eux.

Cela posé, il est évident qu'un nombre premier qui divise B_{2n+1} ne peut diviser aucun A_m.

VII. Soit p un nombre premier impair, et soit la puissance p^ϱ du rang pair $2r$, les B_{2nr} et les A_{2nr+r} représentent l'ensemble des A_m et des B_m qui sont divisibles par p^ϱ.

Il est évident que B_r ne peut pas être divisible par p^ϱ, parce que cette puissance est du rang $2r$; soit donc B_r divisible par $p^{\varrho-\sigma}$, il resulte, en vertu de la formule

$$B_{2r} = 2A_rB_r,$$

que A_r est divisible par p^σ, ce qui est impossible, parce que A_r et B_r sont premiers entre eux; c'est-à-dire que B_r ne peut pas être divisible par p, donc A_r est divisible par p^ϱ, et les A_{2nr+r} sont tous divisibles par A_r.

VIII. Soit a une base de première espèce, un nombre de la forme $4\nu+3$ est toujours du rang pair.

En effet, un nombre de la forme $4\nu+3$ contient au moins un facteur premier de la même forme, et un tel nombre premier ne peut jamais diviser la somme x^2+1.

CHAPITRE III

Les polynomes de Cauchy et l'équation de Fermat.

XI. De la base $a = \alpha^2 + 1$.

Soit particulièrement, dans l'équation de FERMAT,

$$x^2 - ay^2 = \pm 1, \tag{1}$$

$B_1 = 1$, plusieurs des théorèmes de l'article IX se présentent sous une forme très simple.

On aura par exemple, en vertu du théorème VII de l'article susdit:

I. Soient les deux indices n et p premiers entre eux, les deux nombres B_n et B_p auront la même propriété, et inversement.

De plus, le théorème VIII de l'article IX donnera:

II. Un diviseur quelconque p de la base a est précisément du rang p.

Quant à l'équation (1) qui est satisfaite par $y = 1$, il est évident que la base a se présente sous la forme

$$a = \alpha^2 \pm 1, \tag{2}$$

où α est la valeur positive entière de x qui correspond à $y = 1$.

Cela posé, nous avons tout d'abord à étudier la valeur $\alpha^2 + 1$; la fraction continue correspondante, savoir

$$\sqrt{\alpha^2 + 1} = [\alpha, (2\alpha)], \quad \alpha \geq 1, \tag{3}$$

a les réduites

$$(4)\qquad \frac{\alpha}{1},\ \frac{2\alpha^2+1}{2\alpha},\ \frac{4\alpha^3+3\alpha}{4\alpha^2+1},\ \frac{8\alpha^4+8\alpha^2+1}{8\alpha^3+4\alpha},\ \ldots,$$

dont les numérateurs $\varphi_n(\alpha)$ et les dénominateurs $\psi_n(\alpha)$ représentent, pour $n = 1, 2, 3, \ldots$, l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique

$$(5)\qquad \varphi_n^2(\alpha) - (\alpha^2+1)\,\psi_n^2(\alpha) = (-1)^n.$$

De plus, la définition même des polynomes $\varphi_n(\alpha)$ et $\psi_n(\alpha)$ donnera les formules récursives

$$(6)\qquad \begin{cases} \varphi_n(\alpha) = 2\alpha\,\varphi_{n-1}(\alpha) + \varphi_{n-2}(\alpha) \\ \psi_n(\alpha) = 2\alpha\,\psi_{n-1}(\alpha) + \psi_{n-2}(\alpha), \end{cases}$$

d'où il résulte, par la conclusion de n à $n+1$, ces autres identités

$$(7)\qquad \begin{cases} \psi_{n+1}(\alpha) + \psi_{n-1}(\alpha) = 2\varphi_n(\alpha) \\ \psi_{n+1}(\alpha) - \psi_{n-1}(\alpha) = 2\alpha\,\psi_n(\alpha) \end{cases}$$

$$(8)\qquad \varphi_n(\alpha) \pm \alpha\,\psi_n(\alpha) = \psi_{n\pm1}(\alpha).$$

Appliquons ensuite les formules générales, développées dans l'article III, nous aurons

$$(9)\qquad \varphi_{2n}(\alpha) = 2\,\varphi_n^2(\alpha) - (-1)^n$$

$$(10)\qquad \psi_{2n}(\alpha) = 2\,\varphi_n(\alpha)\,\psi_n(\alpha).$$

Quant aux polynomes $\varphi_{2n+1}(\alpha)$ et $\psi_{2n+1}(\alpha)$, remarquons que les formules récursives (6) se présentent sous la forme

$$\varphi_n(\alpha) = \psi_2(\alpha)\,\varphi_{n-1}(\alpha) + \psi_1(\alpha)\,\varphi_{n-2}(\alpha)$$
$$\psi_n(\alpha) = \psi_2(\alpha)\,\psi_{n-1}(\alpha) + \psi_1(\alpha)\,\psi_{n-2}(\alpha),$$

la conclusion de p à $p+1$ donnera les formules générales

$$\varphi_n(\alpha) = \psi_p(\alpha)\,\varphi_{n-p+1}(\alpha) + \psi_{p-1}(\alpha)\,\varphi_{n-p}(\alpha)$$
$$\psi_n(\alpha) = \psi_p(\alpha)\,\psi_{n-p+1}(\alpha) + \psi_{p-1}(\alpha)\,\psi_{n-p}(\alpha),$$

d'où, en posant $n = m + p$,

$$(11)\quad \begin{cases} \varphi_{m+p}(\alpha) = \psi_p(\alpha)\,\varphi_{m+1}(\alpha) + \psi_{p-1}(\alpha)\,\varphi_m(\alpha) \\ \psi_{m+p}(\alpha) = \psi_p(\alpha)\,\psi_{m+1}(\alpha) + \psi_{p-1}(\alpha)\,\psi_m(\alpha). \end{cases}$$

Soit particulièrement $p = m + 1$, il résulte, en vertu de (11), si nous remplaçons m par n,

$$(12)\quad \begin{cases} \varphi_{2n+1}(\alpha) = \varphi_{n+1}(\alpha)\,\psi_{n+1}(\alpha) + \varphi_n(\alpha)\,\psi_n(\alpha) \\ \psi_{2n+1}(\alpha) = \psi^2_{n+1}(\alpha) + \psi^2_n(\alpha), \end{cases}$$

formules qui correspondent aux deux premières des formules (12 bis) de l'article III. Quant à la troisième de ces formules, elle devient ici

$$(12\text{ bis})\qquad (\alpha^2+1)\,\psi_{2n+1}(\alpha) = \varphi^2_{n+1}(\alpha) + \varphi^2_n(\alpha),$$

d'où, en vertu de (9),

$$(13)\qquad 2(\alpha^2+1)\,\psi_{2n+1}(\alpha) = \varphi_{2n+2}(\alpha) + \varphi_{2n}(\alpha),$$

savoir la première des formules logarithmiques (19) de l'article VII.

Multiplions ensuite les deux formules (7), il résulte

$$(14)\qquad 2\alpha\,\psi_{2n}(\alpha) = \psi^2_{n+1}(\alpha) - \psi^2_{n-1}(\alpha),$$

tandis que l'identité (5), écrite sous la forme

$$\big(\varphi_n(\alpha) + \alpha\,\psi_n(\alpha)\big)\big(\varphi_n(\alpha) - \alpha\,\psi_n(\alpha)\big) = \psi^2_n(\alpha) + (-1)^n,$$

donnera, en vertu des formules (8),

$$(15)\qquad \psi_{n+1}(\alpha)\,\psi_{n-1}(\alpha) = \psi^2_n(\alpha) + (-1)^n,$$

d'où, en supposant n pair, puis remplaçant n par $2n$:

III. Soit α un positif entier quelconque, le produit

$$(16)\qquad \psi_{2n+1}(\alpha)\,\psi_{2n-1}(\alpha) = \psi^2_{2n}(\alpha) + 1$$

est toujours une base de première espèce, et les solutions générales de l'équation de correspon-

dante de Fermat se présentent sous la forme

$$(17) \qquad A_m = \varphi_m(\beta),\ B_m = \psi_m(\beta),\ \beta = \psi_{2n}(\alpha).$$

Remarquons, en passant, qu'on cherchera en vain à démontrer que le nombre $\psi_{2n+1}(\alpha)$ est toujours une base de première espèce, parce qu'il peut arriver que $\psi_{2n+1}(\alpha)$ soit un carré, nous le verrons par exemple dans l'article XIX.

Appliquons ensuite, au premier membre de (16), la dernière des formules (12), il résulte, après un simple calcul,

$$\left(\psi_{n+1}(\alpha) \pm \psi_{n-1}(\alpha)\right)^2 \psi_n^2(\alpha) + \left(\psi_{n+1}(\alpha)\psi_{n-1}(\alpha) \pm \psi_n^2(\alpha)\right)^2 = \\ = \psi_{2n}^2(\alpha) + 1.$$

On voit, en vertu des formules (7) et (15), que les signes supérieurs donnent une identité formelle, tandis qu'il résulte, en vertu de (7), pour les signes inférieurs, la formule curieuse

$$(18) \qquad 4\alpha^2 \psi_n^4(\alpha) + \left(2\psi_n^2(\alpha) + (-1)^n\right)^2 = \psi_{2n}^2(\alpha) + 1,$$

qui se présente, dans le cas spécial $\alpha = 1$, et seulement dans ce cas, sous une forme très élégante. Dans l'article XVIII nous avons à citer la formule singulière ainsi obtenue.

Quant à la dernière des formules (12), remarquons que Catalan[1] a démontré que, dans l'équation indéterminée

$$(\alpha^2 + 1)x^2 = y^2 + 1,$$

le nombre x est toujours la somme de trois carrés. On aura, en effet,

$$x = \psi_{4n\pm1}(\alpha) = \psi_{2n\pm1}^2(\alpha) + \psi_{2n}^2(\alpha),$$

[1] Atti della Accademia Pontificia dei Nuovi Lincei, t. 37, p. 49—114; 1885. Citation d'après le Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 17 (1885), p. 133.

ce qui donnera

$$x = \psi_{2n}^2(\alpha) + \left(\psi_n^2(\alpha) - \psi_{n\pm1}^2(\alpha)\right)^2 + \left(2\,\psi_n(\alpha)\,\psi_{n\pm1}(\alpha)\right)^2,$$

mais j'ignore si cette formule est identique à celle de Catalan.

Nous avons encore à mentionner ici que la fraction continue de Seeling, définie par la formule (15) de l'article II, conduira à un résultat intéressant, si nous remplaçons α par 2α, puis posons $\beta = \alpha$. On aura, en effet, en vertu des formules (16) et (17) de l'article II, pour les numérateurs et les dénominateurs des réduites de la fraction continue

$$\sqrt{4\alpha^2+4} = \left[2\alpha,\ (2\alpha,\ 4\alpha)\right],$$

les deux relations

$$y_{2n+1}^2 - (4\alpha^2+4)\ z_{2n+1}^2 = 1$$
$$y_{2n}^2 - (4\alpha^2+4)\ z_{2n}^2 = -4;$$

c'est-à-dire que y_{2n} est toujours divisible par 2, ce qui donnera, en vertu de (5), la proposition curieuse:

IV. Une réduite quelconque de la fraction continue $\left[2\alpha, (\alpha, 4\alpha)\right]$ est précisément le double de la réduite au même indice de la fraction continue $\left[\alpha, (2\alpha)\right]$.

Revenons maintenant aux formules récursives (6), puis supposons α égal à un positif entier, il est évident que les $\varphi_n(\alpha)$ et les $\psi_n(\alpha)$ deviennent, quel que soit l'indice n, des positifs entiers. Or, la conclusion de n à $n+1$ donnera immédiatement la proposition, essentielle dans l'étude de plusieurs équations indéterminées:

V. Soit p un positif entier quelconque, les nombres $\psi_n\left(\frac{p}{2}\right)$, sont aussi, quel que soit l'indice n, des positifs entiers.

Cela posé, nous avons à étudier l'idéntité

$$\varphi_n(\alpha)\,\psi_{n-1}(\alpha) - \varphi_{n-1}(\alpha)\,\psi_n(\alpha) = (-1)^n, \tag{19}$$

tirée directement de la définition des $\varphi_n(\alpha)$ et des $\psi_n(\alpha)$ comme les numérateurs respectivement les dénominateurs des réduites (4),

A cet effet, posons, en vertu de (8),

$$\varphi_n(\alpha) = \alpha\psi_n(\alpha) + \psi_{n-1}(\alpha),\ \varphi_{n-1}(\alpha) = \psi_n(\alpha) - \alpha\psi_{n-1}(\alpha),$$

il résulte, après un simple calcul,

$$\psi_n^2(\alpha) - 2\alpha\psi_n(\alpha)\psi_{n-1}(\alpha) - \psi_{n-1}^2(\alpha) = (-1)^{n-1}, \tag{20}$$

ce qui donnera le théorème:

VI. L'équation indéterminée

$$x^2 - pxy - y^2 = \pm 1, \tag{21}$$

où p désigne un positif entier quelconque, admet une infinité de solutions en positifs entiers x_n et y_n, déterminées, à l'aide des valeurs initiales

$$x_1 = p,\ y_1 = 1, \tag{22}$$

par les formules récursives

$$x_{n+1} = px_n + y_n,\ y_{n+1} = x_n. \tag{22 bis}$$

En effet, posons, dans (19),

$$\alpha = \frac{p}{2},$$

il résulte, comme solutions de l'équation (21),

$$x_n = \psi_{n+1}\left(\frac{p}{2}\right),\ y_n = \psi_n\left(\frac{p}{2}\right),$$

ce qui donnera, en vertu de la dernière des formules récursives (6), les valeurs indiquées par les formules (22).

Inversement, l'équation indéterminée proposée, savoir

$$x_n^2 - p x_n y_n - y_n^2 = (-1)^n,$$

donnera

$$x_n = \frac{p y_n}{2} + \sqrt{\left(\left(\frac{p}{2}\right)^2 + 1\right) y_n^2 + (-1)^n}, \tag{23}$$

de sorte que nous aurons l'équation de Fermat

$$z_n^2 - \left(\left(\frac{p}{2}\right)^2 + 1\right) y_n^2 = (-1)^n,$$

satisfaite par

$$z_n = \varphi_n\left(\frac{p}{2}\right),\ y_n = \psi_n\left(\frac{p}{2}\right),$$

et il résulte donc, en vertu de (23),

$$x_n = \frac{p}{2}\psi_n\left(\frac{p}{2}\right) + \varphi_n\left(\frac{p}{2}\right) = \psi_{n+1}\left(\frac{p}{2}\right);$$

c'est-à-dire que les formules (22) représentent toutes les solutions en positifs entiers de l'équation indéterminée (21).

Étudions maintenant la seconde des bases, indiquées dans la formule (2), savoir

$$a = \alpha^2 - 1,$$

les réduites de la fraction continue correspondante, savoir

$$\sqrt{\alpha^2 - 1} = \left[\alpha - 1, (1, 2\alpha - 2)\right],\ \alpha \geqq 2, \tag{24}$$

deviennent

$$\frac{\alpha - 1}{1}, \frac{\alpha}{1}, \frac{2\alpha^2 - \alpha - 1}{2\alpha - 1}, \frac{2\alpha^2 - 1}{2\alpha}, \frac{4\alpha^3 - 2\alpha^2 - 3\alpha + 1}{4\alpha^2 - 2\alpha - 1}. \tag{25}$$

Cela posé, désignons par $\zeta_n(\alpha)$ et $\eta_n(\alpha)$ les numérateurs et les dénominateurs des réduites (25) qui correspondent à des indices impairs, les $\zeta_n(\alpha)$ et les $\eta_n(\alpha)$, ainsi définis, représentent l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique

$$\zeta_n^2(\alpha) - (\alpha^2 - 1)\,\eta_n^2(\alpha) = 1, \tag{26}$$

de sorte que nous aurons, en vertu de (5),

$$\zeta_n(\alpha) = i^{-n}\varphi_n(i\alpha),\ \eta_n(\alpha) = i^{1-n}\psi_n(i\alpha). \tag{27}$$

Quant aux polynomes $\varphi_n(\alpha)$ et $\psi_n(\alpha)$, $\zeta_n(\alpha)$ et $\eta_n(\alpha)$, il est très intéressant qu'ils nous permettent de déterminer toutes les solutions de l'équation générale de Fermat,

$$A_m^2 - aB_m^2 = (-1)^{mk}, \tag{28}$$

pourvu que les premières de ces solutions, savoir les A_1 et les B_1, soient connues.

Cette propriété essentielle des polynomes susdits se présente, en effet, comme cas très spécial du théorème:

VII. Soient r et n des indices quelconques, on aura, pour les solutions générales de l'equation de Fermat,

$$A_{nr} = \zeta_n(A_r),\ B_{nr} = B_r\eta_n(A_r) \tag{29}$$

respectivement

$$A_{nr} = \varphi_n(A_r),\ B_{nr} = B_r\psi_n(A_r), \tag{29 bis}$$

selon que rk est pair ou impair.

A cet effet, remarquons tout d'abord que B_{nr} est divisible par B_r, puis posons

$$A_{nr} = C_n,\ B_{nr} = B_rD_n,$$

il résulte, en vertu de (28),

$$C_n^2 - (aB_r^2)D_n^2 = (-1)^{nrk}, \tag{30}$$

De plus, nous aurons

$$A_r^2 - aB_r^2 = (-1)^{rk},$$

de sorte que l'équation (30) se transforme en celle-ci

$$C_n^2 - (A_r^2 - (-1)^{rk})D_n^2 = (-1)^{nrk}, \tag{31}$$

et les expressions générales (29) sont évidentes.

Soit particulièrement $r = 1$, il résulte donc

(32) $$A_n = \zeta_n(A_1),\ B_n = B_1\,\eta_n(A_1)$$

respectivement

(32 bis) $$A_n = \varphi_n(A_1),\ B_n = B_1\psi_n(A_1)$$

selon que k est pair ou impair.

Le théorème VII, intéressant en lui-même, conduira à des résultats très remarquables, nous le verrons, dans l'article qui suit.

XII. Analogies des formules trigonométriques.

Revenons maintenant aux polynomes $\zeta_n(\alpha)$ et $\eta_n(\alpha)$, les valeurs des premiers de ces polynomes, savoir

$$\begin{aligned}
\zeta_0(\alpha) &= 1 & \eta_0(\alpha) &= 0\\
\zeta_1(\alpha) &= \alpha & \eta_1(\alpha) &= 1\\
\zeta_2(\alpha) &= 2\alpha^2 - 1 & \eta_2(\alpha) &= 2\alpha\\
\zeta_3(\alpha) &= 4\alpha^3 - 3\alpha & \eta_3(\alpha) &= 4\alpha^2 - 1\\
\zeta_4(\alpha) &= 8\alpha^4 - 4\alpha^2 + 1 & \eta_4(\alpha) &= 8\alpha^3 - 4\alpha,
\end{aligned}$$

suppléées par les deux formules récursives

$$\begin{aligned}
\zeta_n(\alpha) &= 2\alpha\,\zeta_{n-1}(\alpha) - \zeta_{n-2}(\alpha)\\
\eta_n(\alpha) &= 2\alpha\,\eta_{n-1}(\alpha) - \eta_{n-2}(\alpha),
\end{aligned}$$

tirées directement des formules (6) et (27) de l'article précédent, donnent immédiatement, par la conclusion de n à $n+1$, le théorème essentiel:

I. Posons $\alpha = \cos x$, où x est une variable complexe quelconque, nous aurons, quel que soit l'indice n,

(1) $$\zeta(\cos x) = \cos nx,\ \eta_n(\cos x) = \frac{\sin nx}{\sin x}.$$

Cela posé, appliquons les identités

(2) $$\varphi_n(\alpha) = i^{-n}\zeta_n(i\alpha),\ \psi_n(\alpha) = i^{1-n}\eta_n(i\alpha),$$

savoir les formules (27) de l'article précédent, il est évident que les formules (1) donnent, en vertu du théorème VII de l'article précédent, une suite de formules concernant les solutions générales de l'équation de FERMAT

$$A_m^2 - aB_m^2 = (-1)^{mk}. \tag{3}$$

A cet effet, nous posons, dans ce qui suit, pour abréger et conformément aux significations appliquées dans le théorème VII de l'article précédent,

$$rk = \varepsilon. \tag{4}$$

En premier lieu, prenons pour point de départ les formules qui expriment, sous forme des polynomes entiers de $\cos x$, les fonctions (1), puis remplaçons $\cos x$ par A_r, il résulte les formules générales

$$(5)\quad \begin{cases} A_{nr} = 2^{n-1} A_r^n + \sum_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^{s\varepsilon+s}\, n}{2s} \binom{n-s-1}{s-1} (2A_r)^{n-2s} \\ B_{nr} = B_r \sum_{s=0}^{\leq \frac{n-1}{2}} (-1)^{s\varepsilon+s} \binom{n-s-1}{s} (2A_r)^{n-2s-1}. \end{cases}$$

Soit particulièrement $r = 1$, les formules (5) nous permettent de déterminer les A_n et les B_n, directement à l'aide de A_1 et de B_1, ce qui n'a pas lieu pour les formules (10) de l'article VII, parce que ces dernières formules contiennent la base a.

En second lieu, appliquons les formules qui expriment, sous forme des polynomes entiers de $\sin x$, ou sous forme de tels polynomes multipliés par $\cos x$, les fonctions (1), puis remarquons que, pour ε pair, le nombre

$$A_r^2 - 1 = aB_r^2$$

correspond à

$$\cos^2 x - 1 = -\sin^2 x,$$

il résulte, en vertu de (2), les quatre formules générales

$$(6)\quad \begin{cases} A_{2nr} = 2^{n-1}\left(a B_r^2\right)^n + \sum_{s=1}^{s=n} \dfrac{(-1)^{s\varepsilon}\, n}{s} \binom{2n-s-1}{s-1} \left(4 a B_r^2\right)^{n-s} \\ B_{2nr+r} = B_r\left(\left(4 a B_r^2\right)^n + \sum_{s=1}^{s=n} \dfrac{(-1)^{s\varepsilon}\,(2n+1)}{s} \binom{2n-s}{s-1} \left(4 a B_r^2\right)^{n-s}\right) \end{cases}$$

$$(7)\quad \begin{cases} B_{2nr} = B_{2r} \sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^{s\varepsilon} \binom{2n-s-1}{s} \left(4 a B_r^2\right)^{n-s-1} \\ A_{2nr+r} = A_r \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{s\varepsilon} \binom{2n-s}{s} \left(4 a B_r^2\right)^{n-s}. \end{cases}$$

Posons maintenant, dans les six formules générales ainsi obtenues, $r = 1$, puis introduisons

$$B_1 = 1,\ A_1 = \alpha,\ a = \alpha^2 - (-1)^{\varepsilon},\ B_2 = 2\alpha,$$

nous aurons des expressions générales pour les quatre polynomes $\varphi_n(\alpha)$ et $\psi_n(\alpha)$, $\zeta_n(\alpha)$ et $\eta_n(\alpha)$.

Cela posé, on aura par exemple

$$2\zeta_n(\alpha) = (2\alpha)^n + \sum_{s=1}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s n (n-s-1)!}{s!\,(n-2s)!} (2\alpha)^{n-2s},$$

ce qui donnera

$$2\zeta_n\left(\frac{\alpha}{2}\right) = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}} \frac{(-1)^s n (n-s-1)!}{s!\,(n-2s)!}\, \alpha^{n-2s},$$

savoir les polynomes étudiés par CAUCHY[1].

Quant aux inversions des six formules générales que nous venons de développer, la représentation de $\cos^n x$,

[1] Cours d'Analyse de l'École Polytechnique, t. I, p. 550; Paris 1821.

d'après les $\cos(n-2s)x$, donnera, par le procédé que nous venons d'appliquer,

$$(8) \qquad 2^{n-1} A_r^n = \sum_{s=0}^{\leq \frac{n}{2}}{}' (-1)^{s\varepsilon} \binom{n}{s} A_{nr-2sr},$$

où l'accent, fixé au signe sommatoire, indique qu'il faut prendre la moitié du dernier terme, dans le cas où n est un nombre pair.

De même, les développements de $(\sin x)^{2n}$ et de $(\sin x)^{2n+1}$, d'après les $\cos(n-2s)x$ ou les $\sin(n-2s+1)x$, donnent

$$(9) \qquad 2^{n-1} \left(a B_r^2\right)^n = \sum_{s=0}^{s=n}{}' (-1)^{s\varepsilon+s} \binom{2n}{s} A_{2nr-2sr}$$

$$(10) \qquad 2^{2n} a^n B_r^{2n+1} = \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{s\varepsilon+s} \binom{2n+1}{s} B_{2nr-2sr+r},$$

où l'accent fixé au signe sommatoire, dans la formule (9), indique qu'il faut, pour $s = n$, remplacer A_0 par $\frac{1}{2}$.

En dernier lieu, les deux formules trigonométriques

$$\cos 2x + \cos 4x + \ldots + \cos 2nx = \frac{\sin nx \cos(n+1)x}{\sin x}$$

$$\sin 2x + \sin 4x + \ldots + \sin 2nx = \frac{\sin nx \sin(n+1)x}{\sin x}$$

et les deux formules analogues contenant, au premier membre, des multiples impairs de x, donnent

$$(11) \quad \begin{cases} \displaystyle\sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^{s\varepsilon} A_{2nr-2sr} = \frac{B_{nr} A_{2nr+r}}{B_r} \\ \displaystyle\sum_{s=0}^{s=n-1} (-1)^{s\varepsilon} B_{2nr-2sr} = \frac{B_{nr} B_{2nr+r}}{B_r} \end{cases}$$

$$(12)\quad \begin{cases} \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{s\varepsilon} A_{2nr-2sr+r} = \dfrac{B_{2nr+2r}}{2B_r} \\ \sum_{s=0}^{s=n} (-1)^{s\varepsilon} B_{2nr-2sr+r} = \dfrac{B_{nr+r}^2}{B_r}. \end{cases}$$

Remarquons, en passant, que LEJEUNE DIRICHLET a publié un petit Mémoire intitulé: Sur une manière de résoudre l'équation $t^2 - pq^2 = 1$ au moyen des fonctions circulaires.[1]

De plus, l'illustre géomètre allemand a appliqué l'équation[2]

$$1040^2 - 1753 \cdot 617 \cdot 1^2 = -1,$$

sans indiquer qu'elle se présente sous la forme

$$1040^2 - (1040^2 + 1) \cdot 1^2 = -1,$$

ce qui n'est autre chose que l'équation (5) de l'article précédent pour $\alpha = 1040$, $n = 1$.

XIII. Applications diverses.

Les quatre polynomes $\varphi_m(\alpha)$ et $\psi_m(\alpha)$, $\zeta_m(\alpha)$ et $\eta_m(\alpha)$, étudiés dans les deux articles précédents, donnent immédiatement la résolution de plusieurs équations indéterminées, dont quelques-unes seront étudiées plus amplement dans ce qui suit.

1° Remarquons tout d'abord que les formules (8) et (20) de l'article XI donnent, en vertu des identités (27) du même article,

$$(1)\quad \begin{cases} \zeta_n(\alpha) \pm \alpha\eta_n(\alpha) = \pm\eta_{n-1}(\alpha) \\ \eta_n^2(\alpha) - 2\alpha\eta_n(\alpha)\eta_{n-1}(\alpha) + \eta_{n-1}^2(\alpha) = 1, \end{cases}$$

[1] Journal de Crelle, t. 17, p. 286—290; 1837; Werke, t. I, p. 343—350.

[2] Abhandlungen der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften 1834. Werke, t. I, p. 230.

nous aurons immédiatement le théorème suivant, supplément du théorème VI de l'article XI:

I. L'équation indéterminée

$$x^2 - pxy + y^2 = 1, \tag{2}$$

où p désigne un positif entier quelconque, admet une infinité de solutions en positifs entiers, x_n et y_n, déterminées par les valeurs initiales

$$x_1 = p, \quad y_1 = 1 \tag{3}$$

à l'aide des formules récursives

$$x_{n+1} = px_n - y_n, \quad y_{n+1} = x_n. \tag{3 bis}$$

2° Il est évident que les polynomes

$$f_n(\alpha) = \varphi_{2n}(\alpha), \quad g_n(\alpha) = \frac{1}{2}\psi_{2n}(\alpha) \tag{4}$$

représentent toutes les solutions de l'identité algébrique

$$f_n(\alpha)^2 - (4\alpha^2 + 4)\, g_n^2(\alpha) = 1. \tag{5}$$

Cela posé, il résulte, en vertu du théorème VI de l'article XI, que l'ensemble des solutions en positifs entiers des deux équations indéterminées

$$x^2 - 4pxy - 4y^2 = 1, \tag{6}$$

où p désigne un positif entier quelconque, est représenté par les nombres

$$x = \varphi_{2n\pm1}(p), \quad y = \frac{1}{2}\psi_{2n}(p). \tag{6 bis}$$

3° Les hypothèses

$$f_n(\alpha) = \zeta_{2n}(\alpha), \quad g_n(\alpha) = \frac{1}{2}\eta_{2n}(\alpha) \tag{7}$$

donnent de même l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique

$$(8) \qquad f_n^2(\alpha) - (4\alpha^2 - 4)\, g_n^2(\alpha) = 1.$$

Or, les réduites de la fraction continue correspondante, savoir

$$(9) \quad \sqrt{4\alpha^2 - 4} = \left[2\alpha - 1, (1, \alpha - 2, 1, 4\alpha - 2)\right], \quad \alpha \geqq 3,$$

étant, pour $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$

$$\frac{y_n(\alpha)}{z_n(\alpha)} = \frac{2\alpha - 1}{1}, \frac{2\alpha}{1}, \frac{2\alpha^2 - 2\alpha - 1}{\alpha - 1}, \frac{2\alpha^2 - 1}{\alpha}, \ldots,$$

on aura, quel que soit n,

$$(10) \qquad y_{4n}(\alpha) = \zeta_{2n}(\alpha), \quad z_{4n}(\alpha) = \frac{1}{2}\eta_{2n}(\alpha).$$

De plus, il est facile de démontrer que

$$(11) \qquad h_n(\alpha) = y_{4n+2}(\alpha), \quad k_n(\alpha) = z_{4n+2}(\alpha)$$

représentent l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique

$$(11 \text{ bis}) \qquad h_n^2(\alpha) - (4\alpha^2 - 4)\, g_n^2(\alpha) = 4.$$

En effet, remarquons tout d'abord que les formules (11) sont vraies pour $n = 0$, il résulte, en vertu du théorème I de l'article II, que les formules en question sont valables pour une valeur quelconque de l'indice n.

Cela posé, remarquons que l'identité (11 bis) est aussi satisfaite par

$$h_n(\alpha) = \frac{1}{2}\zeta_{2n+1}(\alpha), \quad k_n(\alpha) = \eta_{2n+1}(\alpha),$$

et que $y_{4n+2}(\alpha)$ est du même degré par rapport à α que $\zeta_{2n+1}(\alpha)$, savoir du degré $2n + 1$, il résulte, quel que soit n,

$$(12) \qquad y_{4n+2}(\alpha) = \frac{1}{2}\zeta_{2n+1}(\alpha), \quad z_{4n+2}(\alpha) = \eta_{2n+1}(\alpha),$$

car les polynomes qui satisfont à l'identité (11 bis) sont parfaitement déterminés, pourvu que leurs degrés soient donnés.[1]

Quant à l'équation indéterminée

$$x^2 - 2pxy + 4y^2 = 1, \tag{13}$$

où p désigne un positif entier quelconque, ses solutions en positifs entiers deviennent, en vertu du théorème I,

$$x = \frac{1}{2}\zeta_{2n+1}(p), \quad y = \eta_{2n+1}(p). \tag{13 bis}$$

4° Les fonctions

$$f_n(\alpha) = \zeta_n(2\alpha + 1), \quad g_n(\alpha) = \eta_n(2\alpha + 1) \tag{14}$$

représentent l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont à l'identité algébrique

$$f_n^2(\alpha) - (\alpha^2 + \alpha)\, g_n^2(\alpha) = 1. \tag{15}$$

La fraction continue correspondante, savoir

$$\sqrt{\alpha^2 + \alpha} = \left[\alpha, (2, 2\alpha)\right], \quad \alpha \geqq 2, \tag{15 bis}$$

ne présente, à ce point de vue, aucun intérêt, et c'est la même chose pour l'équation indéterminée

$$x^2 - (2p + 1)xy + y^2 = 4. \tag{16}$$

En effet, on voit que les nombres entiers x et y sont nécessairement tous deux pairs. Supprimons ensuite le facteur commun 4, il est évident que (16) n'est autre chose que l'équation (2).

5° Les fonctions

$$\left\{\begin{array}{ll} \Phi_{2n}(\alpha) = \varphi_{2n}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right), & \Psi_{2n}(\alpha) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,\psi_{2n}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right) \\ \Phi_{2n+1}(\alpha) = \sqrt{2}\,\varphi_{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right), & \Psi_{2n+1}(\alpha) = \psi_{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right) \end{array}\right. \tag{17}$$

[1] Voir ma Note: Sur la généralisation du problème de Fermat. Det Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs mathematisk-fysiske Meddelelser III, 16.

représentent l'ensemble des polynomes entiers qui satisfont aux identités algébriques

$$(18)\quad \begin{cases} \Phi_{2n}^2(\alpha) - (\alpha^2+2)\,\Psi_{2n}^2(\alpha) = 1 \\ \Phi_{2n+1}^2(\alpha) - (\alpha^2+2)\,\Psi_{2n+1}^2(\alpha) = -2. \end{cases}$$

Nous nous bornerons ici à ces indications concernant les polynomes $\Phi_m(\alpha)$ et $\Psi_m(\alpha)$, parce que nous avons à étudier plus amplement, dans l'article qui suit, ces polynomes qui présentent un intérêt particulier.

6° Il est évident que les fonctions

$$(19)\quad \begin{cases} Z_{2n}(\alpha) = \zeta_{2n}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right), & H_{2n}(\alpha) = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,\eta_{2n}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right) \\ Z_{2n+1}(\alpha) = \sqrt{2}\,\zeta_{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right), & H_{2n+1}(\alpha) = \eta_{2n+1}\left(\dfrac{\alpha}{\sqrt{2}}\right) \end{cases}$$

analogues aux $\Phi_m(\alpha)$ et $\Psi_m(\alpha)$, représentent la solution complète, en polynomes entiers, des deux identités algébriques

$$(19\text{ bis})\quad \begin{cases} Z_{2n}^2(\alpha) - (\alpha^2-2)\,H_{2n}^2(\alpha) = 1 \\ Z_{2n+1}^2(\alpha) - (\alpha^2-2)\,H_{2n+1}^2(\alpha) = 2. \end{cases}$$

La fraction continue correspondante, savoir

$$(20)\quad \sqrt{\alpha^2-2} = \left[\alpha-1,\,(1,\,\alpha-2,\,1,\,2\,\alpha-2)\right],\quad \alpha \geqq 3,$$

ayant, pour $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$, les réduites

$$(20\text{ bis})\quad \frac{y_n(\alpha)}{z_n(\alpha)} = \frac{\alpha-1}{1},\ \frac{\alpha}{1},\ \frac{\alpha^2-\alpha-1}{\alpha-1},\ \frac{\alpha^2-1}{\alpha},\ \ldots,$$

on aura par conséquent

$$(21)\qquad y_{4n}(\alpha) = \zeta_{2n}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\right),\quad z_{4n}(\alpha) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,\eta_{2n}\left(\frac{\alpha}{\sqrt{2}}\right).$$

De plus, nous aurons, quel que soit n,

$$(22) \qquad y_{4n+2}^2(\alpha) - (\alpha^2 - 2)\, z_{4n+2}^2(\alpha) = 2,$$

parce que cette formule est évidente pour $n = 0$, et la formule générale est donc une conséquence immédiate du théorème I de l'article II; c'est-à-dire que nous aurons

$$(22\text{ bis}) \quad Z_{2n+1}(\alpha) = y_{4n+2}(\alpha), \quad H_{2n+1}(\alpha) = z_{4n+2}(\alpha).$$

7° Étudions maintenant les fonctions

$$(23) \qquad f_n(\alpha) = \varphi_n\left(\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad g_n(\alpha) = \frac{1}{2}\psi_n\left(\alpha + \frac{1}{2}\right),$$

puis remarquons que

$$f_3(\alpha) = 4\alpha^3 + 6\alpha^2 + 6\alpha + 2, \quad g_3(\alpha) = 2\alpha^2 + \alpha + 1$$

sont les premières de ces fonctions qui aient toutes deux des coefficients entiers; il est évident que la solution complète, en polynomes entiers, de l'identité algébrique

$$(24) \qquad h_n^2(\alpha) - (4\alpha^2 + 4\alpha + 5)\, k_n^2(\alpha) = (-1)^n$$

est représentée par les fonctions

$$(24\text{ bis}) \quad h_n(\alpha) = \varphi_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad k_n(\alpha) = \frac{1}{2}\psi_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

La fraction continue dont il s'agit ici, savoir

$$(25) \quad \sqrt{4\alpha^2 + 4\alpha + 5} = \left[2\alpha + 1, (\alpha, 1, 1, \alpha, 4\alpha + 2)\right], \quad \alpha \geqq 1,$$

ayant, pour $n = 1, 2, 3, 4, 5, \ldots$, les réduites

$$(25\text{ bis}) \quad \frac{y_n(\alpha)}{z_n(\alpha)} = \frac{2\alpha + 1}{1}, \ \frac{2\alpha^2 + \alpha + 1}{\alpha}, \ \frac{2\alpha^2 + 3\alpha + 2}{\alpha + 1}, \ \frac{4\alpha^2 + 4\alpha + 3}{2\alpha + 1}, \ \frac{4\alpha^3 + 6\alpha^2 + 6\alpha + 2}{2\alpha^2 + 2\alpha + 1}, \ldots,$$

on aura, quel que soit l'indice n,

$$(26) \qquad y_{5n}(\alpha) = \varphi_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad z_{5n}(\alpha) = \frac{1}{2}\psi_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

Remarquons ensuite que le procédé ordinaire donnera ici, quel que soit l'indice n,

$$(27)\quad y^2_{5n\pm1}(\alpha) - (4\alpha^2 + 4\alpha + 5)\, z^2_{5n\pm1}(\alpha) = (-1)^{n-1}\, 4,$$

nous aurons de même

$$(27\text{ bis})\quad y_{5n\pm1}(\alpha) = 2\,\eta_{3n-1}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right),\quad z_{5n\pm1}(\alpha) = \psi_{3n+1}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

Quant aux équations indéterminées

$$(28)\qquad x^2 \mp (4p + 2)\, xy - 4y^2 = \pm 1,$$

elles conduisent à l'équation de Fermat

$$x^2 - (4p^2 + 4p + 5)\, y^2 = \pm 1,$$

et l'on aura donc

$$(28\text{ bis})\quad y = k_n(p),\quad x = h_n(p) \pm (2p + 1)\, k_n(p).$$

8° En dernier lieu, les fonctions

$$(29)\qquad f_n(\alpha) = \zeta_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right),\quad g_n(\alpha) = \frac{1}{2}\eta_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

représentent la solution complète, en polynomes entiers, de l'identité algébrique

$$(30)\qquad f_n^2(\alpha) - (4\alpha^2 + 4\alpha - 3)\, g_n^2(\alpha) = 1.$$

La fraction continue correspondante, savoir

$$(31)\quad \sqrt{4\alpha^2 + 4a - 3} = \left[2\alpha, (1, \alpha - 1, 2, \alpha - 1, 1, 4\alpha)\right],\ \alpha \geqq 2$$

ayant, pour $n = 1, 2, 3, \ldots$, les réduites

$$(31\text{ bis})\quad \begin{cases} \dfrac{2\alpha}{1},\ \dfrac{2\alpha + 1}{1},\ \dfrac{2\alpha^2 + \alpha - 1}{\alpha},\ \dfrac{4\alpha^2 + 3\alpha - 1}{2\alpha + 1}, \\ \dfrac{4\alpha^3 + 2\alpha^2 - 4\alpha}{2\alpha^2 - 1},\ \dfrac{4\alpha^3 + 6\alpha - 1}{2\alpha^2 + 6\alpha},\ \ldots, \end{cases}$$

on aura, quel que soit l'indice n,

$$(32) \qquad y_{6n} = \zeta_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad z_{6n}(\alpha) = \frac{1}{2}\eta_{3n}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right).$$

De plus, le procédé ordinaire donnera ici

$$(33) \qquad y^2_{6n\pm 2}(\alpha) - (4\alpha^2 + 4\alpha - 3)\, z^2_{6n\pm 2}(\alpha) = 4,$$

donc on aura, quel que soit l'indice n,

$$(33\text{ bis}) \quad y_{6n\pm 2}(\alpha) = 2\zeta_{3n\pm 1}\left(\alpha + \frac{1}{2}\right), \quad z_{6n\pm 2}(\alpha) = \eta_{3n\pm 1}(\alpha).$$

Quant à l'équation indéterminée

$$(34) \qquad x^2 \pm (4p+2)xy + 4y^2 = 1,$$

elle conduira à l'équation de Fermat

$$z^2 - (4p^2 + 4p - 3)\, y^2 = 1,$$

et l'on aura donc

$$(34\text{ bis}) \quad y = g_n(p), \quad x = f_n(p) \pm (2p+1)\, g_n(p).$$

Il est évident, du reste, que les polynomes entiers, étudiés dans cet article, donnent des éclaircissements sur la nature de certaines bases d'une forme spéciale. On aura, en effet, les deux propositions suivantes, qui présentent un certain intérêt:

II. Soit n un nombre entier, les nombres

$$(35) \qquad n^2 + 1, \quad 4n^2 + 4n + 5$$

sont, pour $n > 1$, respectivement $n > 0$, toujours des bases de première espèce.

On voit par exemple que les nombres

$$(35\text{ bis}) \qquad (10\nu \pm 1)^2 + 4,$$

divisibles par 5, sont des bases de première espèce, bien qu'ils ne soient pas, pour $\nu \geq 1$, des nombres premiers; les premiers de ces nombres deviennent

$$85,\ 125,\ 365,\ 445,\ \ldots.$$

Quant au deuxième de ces nombres, le théorème V de l'article X montre que les puissances $5^{2\varrho+1}$ sont toujours des bases de première espèce.

Remarquons, en passant, que les réduites de la fraction continue

$$\sqrt{10} = [3, (6)]$$

deviennent

$$\frac{3}{1}, \frac{19}{6}, \frac{117}{37}, \frac{721}{228}, \frac{4443}{1405}, \ldots,$$

il est évident que le nombre 5 est, pour la base 10, du rang 5; c'est-à-dire que les nombres $2\cdot 5^{2\varrho+1}$ sont toujours des bases de première espèce.

Dans l'article XVIII, nous avons à démontrer que les nombres $2\cdot 5^{2\varrho}$ sont aussi des bases de première espèce.

Chose curieuse, le nombre

$$5\cdot 521 = 51^2 + 4,$$

de la forme (35 bis), ne satisfait pas aux conditions suffisantes que Lejeune Dirichlet[1] a données, afin que le produit de deux nombres premiers de la forme $4\nu + 1$ soit une base de première espèce.

III. Soit n un positif entier, les nombres

$$(36) \qquad n^2 \pm 2, \quad n(n+1), \quad n(n+2), \quad n(n+4), \quad 4n$$

sont toujours des bases de seconde espèce, abstraction faite peut-être des petites valeurs de n.

On voit par exemple que les produits

$$13\cdot 17, \quad 37\cdot 41, \quad 97\cdot 101, \quad 109\cdot 113$$

sont des bases de seconde espèce, bien que les huit nombres premiers en question soient tous de la forme $4\nu + 1$.

[1] Abhandlungen der Königlich Preussischen Akademie der Wissenschaften 1834. Werke, t. I, p. 230.

Quant à la base 2 qui est de première espèce, on voit que les nombres

(36 bis) $2 \cdot 17 = 6^2 - 2,\ 2 \cdot 73 = 12^2 + 2,\ 2 \cdot 97 = 14^2 - 2$

sont des bases de seconde espèce, bien que les trois nombres premiers 17, 73, 97 soient tous de la forme $4\nu + 1$.

Dans l'article XXII, nous avons à étudier plus amplement les nombres de la forme (36 bis).

Remarquons, en passant, que les bases spéciales que nous venons d'étudier sont bien connues. En effet, EULER[1] en a considéré les quatre qui se présentent sous la forme $\alpha^2 \pm 1$ et $\alpha^2 \pm 2$, auxquelles WERTHEIM[2] a ajouté $\alpha^2 + \alpha$, tandis que M. F. TANO[3] a étudié $\alpha^2 \pm 4$, et M. E. DE JONQUIÈRES[4] remarque que les nombres $(2\alpha + 1)^2 + 4$ sont toujours des bases de première espèce. De plus, ce dernier géomètre indique que les nombres

$$(\alpha^2 + 1)\,\psi_{2n+1}^2(\alpha) = \varphi_{2n+1}^2(\alpha) + 1$$

sont toujours des bases de première espèce, ce qui est, du reste, un cas très spécial du théorème IV de l'article X.

Quant aux nombres $\alpha^2 \pm 1$, le théorème II de l'article IV donnera la proposition curieuse:

IV. Soit $a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}$, où $4\nu + 3$ est un nombre premier, tous les nombres $A_{2n+1}(a)$ sont des bases de première ou de seconde espèce, selon que ν est pair ou impair.

[1] Algebra, herausgegeben von J. P. GRÜSON, t. II, p. 249—251; Berlin 1797.

[2] Anfangsgründe der Zahlenlehre, p. 223; Brunswick 1902.

[3] Bulletin de Darboux (2), t. 4, p. 215—218; 1890.

[4] Comptes rendus, t. 126, p. 1837—1843; 1898.

XIV. De la base $a = \alpha^2 + 2$.

Revenons maintenant aux polynomes $\Phi_m(\alpha)$ et $\Psi_m(\alpha)$, définis par les formules (17) de l'article précédent et satisfaisant aux identités algébriques

$$(1)\quad \begin{cases} \Phi_{2n}^2(\alpha) - (\alpha^2+2)\,\Psi_{2n}^2(\alpha) = 1 \\ \Phi_{2n+1}^2(\alpha) - (\alpha^2+2)\,\Psi_{2n+1}^2(\alpha) = -2, \end{cases}$$

la fraction continue correspondante, savoir

$$(2)\qquad \sqrt{\alpha^2+2} = [\alpha, (\alpha, 2\alpha)],$$

a les réduites

$$(2\text{ bis})\quad \left\{ \frac{\alpha}{1}, \frac{\alpha^2+1}{\alpha}, \frac{2\alpha^3+3\alpha}{2\alpha^2+1}, \frac{2\alpha^4+4\alpha^2+1}{2\alpha^3+2\alpha}, \frac{4\alpha^5+10\alpha^3+5\alpha}{4\alpha^4+6\alpha^2+1}, \frac{4\alpha^6+12\alpha^4+9\alpha^2+1}{4\alpha^5+8\alpha^3+3\alpha}, \ldots, \right.$$

ce qui donnera les formules récursives

$$(3)\quad \begin{cases} \Phi_{2n}(\alpha) = \alpha\,\Phi_{2n-1}(\alpha) + \Phi_{2n-2}(\alpha) \\ \Psi_{2n}(\alpha) = \alpha\,\Psi_{2n-1}(\alpha) + \Psi_{2n-2}(\alpha) \end{cases}$$

$$(3\text{ bis})\quad \begin{cases} \Phi_{2n+1}(\alpha) = 2\alpha\,\Phi_{2n}(\alpha) + \Phi_{2n-1}(\alpha) \\ \Psi_{2n+1}(\alpha) = 2\alpha\,\Psi_{2n}(\alpha) + \Psi_{2n-1}(\alpha). \end{cases}$$

Appliquons ensuite les définitions (17) de l'article précédent, il résulte, en vertu des formules (7), (8), (9), (10) de l'article XI,

$$(4)\quad \begin{cases} \Psi_{2n}(\alpha) + \Psi_{2n+2}(\alpha) = \Phi_{2n-1}(\alpha) \\ \Psi_{2n+1}(\alpha) + \Psi_{2n-1}(\alpha) = 2\,\Psi_{2n}(\alpha) \end{cases}$$

$$(5)\qquad \Phi_{2n}(\alpha) \pm \alpha\,\Psi_{2n}(\alpha) = \Psi_{2n\pm1}(\alpha)$$

$$(6)\quad \begin{cases} \Phi_{2n+1}(\alpha) + \alpha\,\Psi_{2n+1}(\alpha) = 2\,\Psi_{2n+2}(\alpha) \\ \Phi_{2n+1}(\alpha) - \alpha\,\Psi_{2n+1}(\alpha) = 2\,\Psi_{2n}(\alpha) \end{cases}$$

$$(7)\quad \begin{cases} \Phi_{4n}(\alpha) = 2\,\Phi_{2n}^2(\alpha) - 1 \\ \Phi_{4n+2}(\alpha) = \Phi_{2n+1}^2(\alpha) - 1 \end{cases}$$

$$(8)\quad \begin{cases} \Psi_{4n}(\alpha) = 2\,\Phi_{2n}(\alpha)\,\Psi_{2n}(\alpha) \\ \Psi_{4n+2}(\alpha) = \Phi_{2n+1}(\alpha)\,\Psi_{2n+1}(\alpha). \end{cases}$$

Remarquons, en passant, que la dernière des formules (4) donnera, en vertu de (5), les relations curieuses

$$(9)\quad \Psi_{2n+1}(\alpha) - \Phi_{2n}(\alpha) = \Phi_{2n}(\alpha) - \Psi_{2n-1}(\alpha) = \alpha\,\Psi_{2n}(\alpha).$$

Quant à la dernière des formules (12) de l'article XI, elle donne

$$(10)\quad \Psi_{4n\pm1}(\alpha) = \Psi_{2n\pm1}^2(\alpha) + 2\,\Psi_{2n}^2(\alpha),$$

tandis qu'il résulte, en vertu de la formule (14) de l'article susdit,

$$(11)\quad \begin{cases} 2\,\alpha\,\Psi_{4n}(\alpha) = \Psi_{2n+1}^2(\alpha) - \Psi_{2n-1}^2(\alpha) \\ \alpha\,\Psi_{4n+2}(\alpha) = \Psi_{2n+2}^2(\alpha) - \Psi_{2n}^2(\alpha). \end{cases}$$

Nous avons encore à appliquer la formule (15) de l'article XI, ce qui donnera les relations intéressantes

$$(12)\quad \begin{cases} 2\,\Psi_{2n}^2(\alpha) + 1 = \Psi_{2n-1}(\alpha)\,\Psi_{2n+1}(\alpha) \\ \Psi_{2n+1}^2(\alpha) - 1 = 2\,\Psi_{2n}(\alpha)\,\Psi_{2n+2}\alpha(). \end{cases}$$

Cela posé, il saute aux yeux que l'expression de $\Psi_{2m+1}(\alpha)$ indiquée dans la formule (10), est très intéressante, parce que $\Psi_{2m+1}(\alpha)$ est, en vertu des formules (1) et (12), diviseur des deux polynomes

$$(13)\quad \Phi_{2m+1}^2(\alpha) + 2, \quad 2\,\Psi_{2m}^2(\alpha) + 1$$

qui sont tous deux de la même forme que le second membre de (10), mais un des deux polynomes qui figurent dans les expressions (13) est réduit à l'unité.

Cette propriété des $\Psi_{2m+1}(\alpha)$ est très intéressante, au point de vue historique, nous le verrons dans l'article XVI, en démontrant deux propositions de FERMAT.

Du reste, nous avons, dans l'article XVII, à donner une nouvelle démonstration de la formule (10).

Remarquons maintenant que la fraction continue (2) appartient à celles considérées par SEELING; la formule (18) de l'article II donnera immédiatement

$$(14)\quad \Phi_n(\alpha)\Phi_{n-1}(\alpha) - (\alpha^2+2)\Psi_n(\alpha)\Psi_{n-1}(\alpha) = (-1)^n\alpha,$$

tandis que la définition même des $\Phi_m(\alpha)$ et des $\Psi_m(\alpha)$, comme étant, pour $m = 1, 2, 3, \ldots$, les numérateurs respectivement les dénominateurs des réduites (2 bis), donne cette autre identité

$$(15)\qquad \Phi_n(\alpha)\Psi_{n-1}(\alpha) - \Psi_n(\alpha)\Phi_{n-1}(\alpha) = (-1)^{n-1}.$$

Éliminons ensuite, en vertu de (5), les fonctions $\Phi_n(\alpha)$ et $\Phi_{n-1}(\alpha)$, il résulte

$$(16)\quad \Psi^2_{2n\pm1}(\alpha) \mp 2\alpha\Psi_{2n}(\alpha)\Psi_{2n\pm1}(\alpha) - 2\Psi^2_{2n}(\alpha) = 1,$$

où les trois signes doubles correspondent entre eux.

Cela posé, on aura immédiatement la proposition:

I. Soit p un positif entier quelconque, les valeurs

$$(17)\qquad x = \Psi_{2n\pm1}(p),\quad y = \Psi_{2n}(p)$$

représentent l'ensemble des solutions en positifs entiers de l'équation indéterminée

$$(18)\qquad x^2 \mp 2pxy - 2y^2 = 1.$$

Remarquons, en passant, que les polynomes $Z_n(\alpha)$ et $H_n(\alpha)$, définis par les formules (19) de l'article précédent, se présentent aussi sous la forme

(19) $$Z_n(\alpha) = i^{-n}\Phi_n(i\alpha), \quad H_n(\alpha) = i^{1-n}\Psi_n(i\alpha),$$

il est évident que ces polynomes satisfont à une suite de relations analogues à celles que nous venons de démontrer pour les $\Phi_n(\alpha)$ et les $\Psi_n(\alpha)$.

Or, ces identités étant, en vertu de (19), des conséquences immédiates des précédentes, nous nous bornerons à cette indication de leur existence.

CHAPITRE IV

Des nombres $x^2 + ay^2$.

XV. Formules générales.

Dans plusieurs équations indéterminées, les nombres de la forme

$$p^2 + aq^2,$$

où a est un positif entier, jouent un rôle fondamental; c'est pourquoi il nous semble utile de développer une suite de formules fondamentales et de résoudre certains problèmes, qui se rattachent aux nombres susdits.

A cet effet, prenons pour point de départ l'identité algébrique

$$(1) \qquad (p^2 + aq^2)(r^2 + as^2) = (pr \pm aqs)^2 + a(ps \mp rq)^2,$$

nous avons tout d'abord à résoudre deux problèmes qui correspondent à des formes spéciales du produit, développé dans la formule (1), savoir:

I. Déterminer les positifs entiers x, y, z qui satisfassent à l'équation indéterminée

$$(2) \qquad (p^2 + aq^2)(x^2 + ay^2) = z^2 + a,$$

où p et q sont des positifs entiers donnés, premiers entre eux.

Il résulte immédiatement, en vertu de (1),

$$(3) \qquad px \mp qy = \pm 1,$$

équation indéterminée du premier degré qui est toujours résoluble en nombres entiers, et qui représente la condition suffisante et nécessaire pour l'existence de l'equation (2).

II. Déterminer les positifs entiers x, y, z qui satisfassent à l'équation indéterminée

$$(p^2 + aq^2)(x^2 + ay^2) = az^2 + 1, \tag{4}$$

où p et q sont des positifs entiers donnés, tels que p et aq sont premiers entre eux.

Dans ce cas, nous avons à résoudre l'équation indéterminée

$$px \pm aqy = \pm 1, \tag{5}$$

ce qui est toujours possible, parce que p est supposé premier avec le produit aq.

III. Déterminer les positifs entiers x, y, z qui satisfassent à l'équation indéterminée

$$(x^2 + ay^2)^2 = az^2 + 1, \tag{6}$$

où a est un positif entier donné, n'étant pas un carré exact.

En remarquant que la formule (1) se présente, dans ce cas, sous la forme

$$(x^2 + ay^2)^2 = (x^2 - ay^2)^2 + a(2xy)^2, \tag{7}$$

on aura ici à résoudre l'équation de Fermat

$$x^2 - ay^2 = \pm 1, \tag{8}$$

ce qu donnera

$$x = A_n, \quad y = B_n, \quad z = B_{2n}, \tag{9}$$

de sorte que l'équation (6) n'est autre chose que celle-ci

$$A_{2n}^2 - aB_{2n}^2 = 1.$$

Multiplions maintenant par $\alpha^2 + a\beta^2$ les deux membres de (7), il résulte, en vertu de (1), cette autre identité

$$\left.\begin{aligned}&(\alpha^2 + a\beta^2)(x^2 + ay^2)^2 = \\ &= \left[(x^2 - ay^2)\alpha \pm 2a\beta xy\right]^2 + a\left[(x^2 - ay^2)\beta \mp 2\alpha xy\right]^2,\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

essentielle et dans la théorie de l'équation de Fermat et dans la théorie des nombres $x^2 + ay^2$, nous le verrons, en résolvant des problèmes convenables.

IV. Déterminer les positifs entiers x, y, z qui satisfassent à l'équation indéterminée

$$(\alpha^2 + a)\,(x^2 + ay^2)^2 = z^2 + a, \tag{11}$$

où a et α sont des positifs entiers donnés, tels que $\alpha^2 + a$ n'est pas un carré exact.

Soit, dans (10), $\beta = 1$, il résulte, en vertu de (11),

$$x^2 - ay^2 \mp 2\alpha xy = \pm 1,$$

ce qui donnera

$$x = \pm \alpha y \pm \sqrt{(\alpha^2 + a)\,y^2 \pm 1},$$

de sorte qu'il s'agit de résoudre l'équation de Fermat

$$t^2 - (\alpha^2 + a)\,y^2 = \pm 1, \tag{12}$$

et l'on aura donc

$$y = B_n,\ x = |A_n \pm \alpha B_n|, \tag{13}$$

tandis que z se présente sous la forme

$$z = |(x^2 - ay^2)\,\alpha \pm 2axy|, \tag{13 bis}$$

où les signes doubles qui figurent dans x et z sont les mêmes.

V. Déterminer les positifs entiers x, y, z qui satisfassent à l'équation indéterminée

$$(a\alpha^2 + 1)\,(x^2 + ay^2)^2 = az^2 + 1, \tag{14}$$

où a et α sont des positifs entiers donnés, tels que la somme $a^2\alpha^2 + a$ n'est pas un carré exact.

Posons, dans (10), $\alpha = 1$, puis remplaçons β par α, il résulte, en vertu de (14),

$$x^2 - ay^2 \pm 2a\alpha xy = \pm 1,$$

savoir

$$x = \mp a\alpha y \pm \sqrt{(a^2\alpha^2 + a)y^2 \pm 1},$$

ce qui conduira à l'équation de FERMAT

$$t^2 - (a^2\alpha^2 + a)y^2 = \pm 1, \tag{15}$$

de sorte que nous aurons

$$y = B_n, \quad x = |A_n \mp a\alpha B_n|, \tag{16}$$

tandis que z se présente sous la forme

$$z = |(x^2 - ay^2)\alpha \mp 2xy|, \tag{16 bis}$$

où les signes doubles qui figurent dans x et z sont les mêmes.

Quant aux nombres $x^2 + ay^2$, nous avons encore à démontrer quelques propriétés fondamentales des positifs entiers X_n et Y_n, définis par l'identité

$$(x^2 + ay^2)^n = X_n^2 + a\,Y_n^2. \tag{17}$$

A cet effet, multiplions par $x^2 + ay^2$ les deux membres de (17), il résulte immédiatement, en vertu de (1), les formules récursives

$$\pm X_{n+1} = x X_n \pm ay Y_n$$
$$\pm Y_{n+1} = x Y_n \mp y X_n,$$

et la conclusion de m à $m+1$ donnera la congruence

$$Y_n \equiv 0 \pmod{y}, \tag{18}$$

donc nous aurons la proposition:

VI. Une équation de la forme

$$(x^2 + ay^2)^n = X_n^2 + a \tag{19}$$

n'est possible, à moins que $y = 1$.

En second lieu, multiplions par

$$(x^2 + ay^2)^2 = (x^2 - ay^2)^2 + a(2xy)^2$$

les deux membres de (17), il résulte les deux autres formules récursives

$$\pm X_{n+2} = (x^2 - ay^2) X_n \pm 2axy\, Y_n$$
$$\pm Y_{n+2} = (x^2 - ay^2) Y_n \mp 2xy\, X_n,$$

ce qui donnera, par la conclusion de m à $m+1$, les deux congruences

$$X_{2n+1} \equiv 0 \pmod{x} \tag{20}$$

$$Y_{2n} \equiv 0 \pmod{2xy}. \tag{21}$$

Remarquons ensuite que Y_{2n} est toujours un nombre pair, nous aurons les deux propositions analogues à VI:

VII. Une équation de la forme

$$(x^2 + ay^2)^{2n} = X_{2n}^2 + a \tag{22}$$

est toujours impossible.

VIII. Une équation de la forme

$$(x^2 + ay^2)^{2n+1} = a Y_{2n+1}^2 + 1 \tag{23}$$

est impossible, à moins que $x = 1$.

XVI. Des cubes. Propositions de Fermat.

Revenons maintenant à la formule (10) de l'article précédent, puis posons $x = \alpha$, $y = \beta$, il résulte la formule plus spéciale

$$(1)\quad \begin{cases} (\alpha^2 + a\beta^2)^3 = \\ = \left[(\alpha^2 - a\beta^2)\alpha \pm 2a\alpha\beta^2\right]^2 + a\left[(\alpha^2 - a\beta^2)\beta \mp 2\alpha^2\beta\right]^2, \end{cases}$$

essentielle dans des recherches sur les cubes.

En premier lieu, nous aurons à démontrer le théorème:

I. Soit a un positif entier quelconque, l'équation indéterminée

(2) $$(x^2 + ay^2)^3 = az^2 + 1$$

n'est jamais résoluble en positifs entiers.

On aura, en effet, conformément à la formule (1),

$$(x^2 - ay^2)x \pm 2axy = \pm 1,$$

ce qui donnera à la fois $x = \pm 1$ et

$$1 - ay^2 \pm 2ay^2 = \pm 1,$$

où les signes doubles sont arbitraires; c'est-à-dire qu'il nous reste à étudier ces deux équations indéterminées

$$ay^2 \pm 2ay^2 = 0$$
$$ay^2 \pm 2ay^2 = \pm 2.$$

Or, il est évident que la première de ces équations est impossible, parce qu'elle donne $y = 0$. Quant à la seconde des équations susdites, elle entraîne nécessairement celle-ci

$$ay^2 = 2,$$

parce que les autres combinaisons des signes doubles ne sont pas admissibles; c'est-à-dire que nous aurons, comme seule possibilité

$$a = 2, \quad y = 1,$$

et il résulte donc, en vertu de (2),

$$26 = 2z^2,$$

ce qui est impossible.

Comme supplément au théorème I, nous aurons à démontrer celui-ci:

II. Soit a un positif entier, l'équation indéterminée

(3) $$(x^2 + ay^2)^3 = z^2 + a$$

n'est jamais résoluble en positifs entiers, à moins que a ne se présente sous la forme

(4) $$a = 3\alpha^2 \pm 1,$$

où α est un positif entier quelconque. Dans ce cas, l'équation susdite n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(5) $$x = \alpha, \quad y = 1, \quad z = 8\alpha^3 \pm 3\alpha.$$

La formule (1) donnera ici

$$(x^2 - ay^2)y \mp 2x^2y = \pm 1,$$

ce qui exige $y = \pm 1$, et l'on aura donc

$$x^2 - a \mp 2x^2 = \pm 1,$$

où les signes sont arbitraires; c'est-à-dire que l'hypothèse

(6) $$a = 3x^2 \pm 1$$

est la seule possible, et a est par conséquent de la forme (4).

Soit maintenant α un positif entier quelconque, et soit a déterminé par l'expression (4), il résulte, en vertu de (6),

$$x = \alpha,$$

de sorte qu'il nous reste à déterminer l'inconnue z.

A cet effet, on aura, en vertu de (1),

$$\pm z = -\alpha(2\alpha^2 \pm 1) \pm 2\alpha(3\alpha^2 \pm 1),$$

où ± 1 a la même valeur dans les deux parenthèses qui figurent au second membre, tandis que les autres signes sont arbitraires.

Cela posé, il ne nous reste évidemment que ces deux valeurs

(8) $$z = 8\alpha^3 \pm 3\alpha$$

(8 bis) $$z = 4\alpha^3 \pm \alpha,$$

et l'identité algébrique

$$(4\alpha^2 \pm 1)^3 = (8\alpha^3 \pm 3\alpha)^2 + 3\alpha^2 \pm 1$$

montre clairement que la valeur (8) est appliquable, quel que soit le positif entier α.

Quant à la valeur (8 bis), on aura, en vertu de (3),

$$6\alpha^4 \pm 5\alpha^2 + 1 = 0,$$

ce qui est impossible, et l'équation (3) n'a donc que la seule solution indiquée par les formules (5).

Quant au théorème II, je ne me rappelle pas l'avoir vu dans la littérature qui traite, plus ou moins habilement, les équations indéterminées

$$x^3 = y^2 \pm a, \tag{9}$$

où a est un positif entier, littérature de laquelle nous citons ici les publications de M. M. E. de Jonquières[1], S. Réalis[2], Fauquembergue[3] et le P. Th. Pepin S. J.[4]

Remarquons encore que Le Besgue[5] et Gerono[6] ont démontré l'impossibilité de l'équation (9), où le second membre est $y^2 - 7$ respectivement $y^2 + 17$.

Revenons maintenant aux deux théorèmes que nous venons de démontrer, il est évident qu'ils donnent une suite de résultats intéressants concernant les cubes, résultats parmi lesquels nous aurons à étudier plus amplement ceux qui suivent.

III. Soit

$$a = 1, 2, 3, 4, \tag{10}$$

l'équation indéterminée

[1] Nouvelles Annales (2) t. 7, pp. 374—381, 514—516; 1878.

[2] Ibid. (3) t. 2, p. 289—297; 1883.

[3] Ibid. (3) t. 4, p. 379—380; 1885.

[4] Annales de la Société Scientifique de Bruxelles, t. VI B, p. 86—100; 1882. Comptes rendus, t. 119, p. 397—399; 1894, t. 120, p. 1254—1256; 1895.

[5] Nouvelles Annales (2) t. 8, p. 455; 1869.

[6] Ibid. (2) t. 16, p. 325—326; 1877.

(11) $$x^3 = ay^2 + 1$$

n'est jamais résoluble en positifs entiers.

Considérons tout d'abord les valeurs 1, 2, 3, nous aurons, d'après Fermat, que x est nécessairement un nombre de la forme

$$x = \alpha^2 + a\beta^2, \quad a = 1, 2, 3,$$

où α et β sont des positifs entiers, et le théorème I montre que cette hypothèse est inadmissible.

Quant à la valeur $a = 4$, l'équation (11) se présente sous la forme

$$x^3 = (2y)^2 + 1,$$

de sorte que x est aussi une somme de deux carrés, savoir

$$x = \alpha^2 + (2\beta)^2,$$

ce qui est impossible.

IV. L'équation indéterminée

(12) $$x^3 = y^2 + 3$$

n'est pas résoluble en positifs entiers.

En effet, on aura, aussi dans ce cas,

$$x = \alpha^2 + 3\beta^2,$$

et le théorème II montre clairement qu'une telle valeur de x est inadmissible.

Soit maintenant, dans le théorème II, $\alpha = 1$, $a = 2$, x se présente sous la forme

$$x = \alpha^2 + 2\beta^2,$$

donc nous aurons la proposition:

V. L'équation indéterminée

(13) $$x^3 = y^2 + 2$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(13 bis) $$x = 3, \quad y = 5.$$

Quant aux valeurs $a = 1$, $a = 4$, nous aurons à démontrer cette autre proposition:

VI. L'équation indéterminée

(14) $$x^3 = y^2 + 4$$

admet deux solutions en positifs entiers, savoir

(14 bis) $$\begin{cases} x = 5, \quad y = 11 \\ x = 2, \quad y = 2. \end{cases}$$

Soit tout d'abord y impair, x aura la même propriété; de plus, x est une somme de deux carrés, savoir

$$x = \alpha^2 + 4\beta^2,$$

et la première des solutions (14 bis) est une conséquence immédiate du théorème II.

Soit ensuite, dans (14), y un nombre pair, x aura la même propriété; posons donc $2x$ et $2y$ au lieu de x et y, il nous reste à démontrer cette autre proposition:

VII. L'équation indéterminée

(15) $$2x^3 = y^2 + 1$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(15 bis) $$x = y = 1.$$

Remarquons que x se présente sous la forme

$$x = \alpha^2 - \beta^2,$$

puis appliquons la formule

$$2(p^2 + q^2) = (p + q)^2 + (p - q)^2,$$

il résulte, en vertu de (1), que α et β satisfont à une de ces deux conditions:

$$(\alpha + \beta)\left((\alpha - \beta)^2 \pm 2\alpha\beta\right) = \pm 1$$
$$(\alpha - \beta)\left((\alpha + \beta)^2 \pm 2\alpha\beta\right) = \pm 1,$$

savoir

$$\alpha + \beta = \pm 1, \quad (\alpha - \beta)^2 \pm 2\alpha\beta = \pm 1$$
$$\alpha - \beta = \pm 1, \quad (\alpha + \beta)^2 \pm 2\alpha\beta = \pm 1.$$

Cela posé, on aura une seule condition de la forme

$$4\alpha\beta \pm 2\alpha\beta = 1 \pm 1,$$

ce qui exige nécessairement $\alpha\beta = 0$, savoir $\alpha = 0$, $\beta = \pm 1$, parce que l'hypothèse $\alpha\beta = 1$, $\alpha = \beta = 1$ est inadmissible; car x est, en vertu de (15) un nombre impair; c'est-à-dire que nous aurons précisément la solution (15 bis), ce qui donnera la seconde des solutions (14 bis).

Les deux théorèmes V et VI sont dus à Fermat[1], et le premier de ces propositions n'est autre chose que l'observation XLII sur Diophante[2]. Plus tard Fermat a communiqué cette proposition remarquable à Frenicle, et c'est ce dernier géomètre que Fermat a en vue quand il écrit, dans une lettre, datée mercredi 15 août 1657 et adressée à Digby[3]:

»Je lui avois écrit qu'il n'y a qu'un seul nombre quarré en entiers qui, joint au binaire, fasse un cube, et que ledit quarré est 25, auquel si vous ajoutez 2, il se fait 27, qui est cube. Il a peine à croire cette proposition négative et la trouve un peu hardie et trop générale.

Mais, pour augmenter son étonnement, je dis que, si on cherche un quarré qui, ajouté à 4, fasse un cube, il

[1] Œuvres, t. II, pp. 345, 375.
[2] Ibid. t. I, p. 333.
[3] Ibid. t. II, p. 345.

n'en trouvera jamais que deux en nombres entiers, savoir 4 et 121. Car 4 ajouté à 4 fait 8 qui est cube, et 121 ajouté à 4 fait 125 qui est aussi cube. Mais, après cela, toute l'infinité des nombres n'en sauroit fournir un troisième qui ait la même propriété!«

Le P. Th. Pepin[1] remarque, avec raison, que la démonstration des deux théorèmes susdits, communiquée par Legendre[2], n'est pas rigoureuse, parce qu'elle suppose $x = p^2 + 2$ au lieu de $x = p^2 + 2q^2$, faute que le savant géomètre a redressée, dans son Mémoire que nous venons de citer.

Du reste, la faute susdite est très curieuse, comparée avec les formules (1), (12), (13) de l'article XIV.

XVII. D'autres applications.

Il est intéressant, ce me semble, que les formules générales que nous venons de développer permettent de donner une nouvelle démonstration de l'identité (10) de l'article XIV, identité qui est la conséquence immédiate du théorème:

I. L'identité algébrique

$$(1) \qquad \left(f^2(x) + 2g^2(x)\right)^2 (x^2 + 2) = h^2(x) + 2$$

admet, comme seules solutions, les polynomes

$$(2) \quad f(x) = \Phi_{2n\pm1}(x),\ g(x) = \Psi_{2n}(x),\ h(x) = \Psi_{4n\pm1}(x).$$

A cet effet, remarquons que la formule (10) de l'article XV donnera

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{c} (a^2 + 2b^2)^2 (\alpha^2 + 2) = \\ = \left[(a^2 - 2b^2)\alpha \pm 4ab\right]^2 + 2\left|a^2 - 2b^2 \mp 2ab\alpha\right|^2. \end{array} \right.$$

[1] Journal de Mathématiques (3) t. 1, p. 345; 1875.

[2] Théorie des Nombres, t. II, p. 14; 3e édition, Paris 1830.

nous aurons à déterminer a et b, de sorte que cette formule se présente sous la forme

$$(4) \qquad (a^2 + 2b^2)^2 (\alpha^2 + 2) = c^2 + 2.$$

Cela posé, il résulte, en vertu de (3),

$$(5) \qquad a^2 - 2b^2 \mp 2\alpha ab = \pm 1,$$

savoir

$$a = \pm \alpha b \pm \sqrt{(\alpha^2 + 2) b^2 \pm 1},$$

et l'on aura donc à déterminer b sous forme d'un polynome entier de α, tel que la racine carrée devienne aussi un polynome entier de α.

A cet effet, il faut évidemment supprimer, dans (5), le signe inférieur qui figure au second membre, donc on aura

$$(6) \qquad b = \Psi_{2n}(\alpha), \quad \sqrt{(\alpha^2 + 2) b^2 + 1} = \Phi_{2n}(\alpha),$$

de sorte que a se présente sous la forme

$$(6\text{ bis}) \qquad a = \Phi_{2n}(\alpha) \pm \alpha \Psi_{2n}(\alpha) = \Psi_{2n\pm1}(\alpha),$$

d'où il résulte, en vertu de (3) et (4),

$$c = (a^2 - 2b^2)\alpha \pm 4ab,$$

savoir

$$c = \alpha \Phi_{2n}^2(\alpha) \pm 2\alpha^2 \Phi_{2n}(\alpha) \Psi_{2n}(\alpha) +$$
$$+ (\alpha^3 + 2\alpha) \Psi_{2n}^2(\alpha) \pm 4 \Phi_{2n}(\alpha) \Psi_{2n}(\alpha),$$

ce qui donnera, après un simple calcul,

$$c = \alpha \left(2 \Phi_{2n}^2(\alpha) - 1\right) \pm (\alpha^2 + 2) \Psi_{4n}(\alpha),$$

ou, ce qui est la même chose,

$$c = \alpha \Phi_{4n}(\alpha) \pm (\alpha^2 + 2) \Psi_{4n}(\alpha),$$

de sorte que les formules récursives de Lagrange donnent

$$(7) \qquad c = \Phi_{4n\pm1}(\alpha).$$

Cela posé, il est évident que les formules (6) et (7) donnent immédiatement les solutions (2), savoir la démonstration du théorème I, mais ces deux formules conduiront plus loin encore.

En effet, remarquons que l'équation (1) n'est autre chose que la première des formules (1) de l'article XIV, savoir l'équation de FERMAT qui correspond à la base x^2+2, il résulte, en vertu de la valeur de $h(x)$,

$$(8) \qquad \Psi_{4n\pm1}(x) = \Psi^2_{2n\pm1}(x) + 2\,\Psi^2_{2n}(x),$$

savoir la formule (10) de l'article XIV.

Étudions maintenant la formule

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{c} (a^2+2b^2)^2(2\alpha^2+1) = \\ = [a^2-2b^2 \pm 4ab\alpha]^2 + 2[(a^2-2b^2)\alpha \mp 2ab]^2, \end{array} \right.$$

analogue à (3), nous avons à déterminer a et b, de sorte que cette formule se présente sous la forme

$$(10) \qquad (a^2+2b^2)^2(2\alpha^2+1) = 2c^2+1,$$

ce qui donnera

$$(10\text{ bis}) \quad \left\{ \begin{array}{c} a^2-2b^2 \pm 4ab\alpha = \pm 1 \\ (a^2-2b^2)\alpha \mp 2ab = \pm c. \end{array} \right.$$

Or, il est évident que l'équation (10) n'est autre chose que celle-ci

$$(a^2+2b^2)^2\left((2\alpha)^2+2\right) = (2c)^2+2,$$

savoir l'équation (4), de sorte que nous aurons

$$(11) \quad a = \Psi_{2n\pm1}(2\alpha), \quad b = \Psi_{2n}(2\alpha), \quad c = \frac{1}{2}\,\Phi_{4n\pm1}(\alpha).$$

Nous avons encore à citer ici le théorème, analogue à I:

II. L'identité algébrique

$$(12) \qquad \left(f^2(x)+g^2(x)\right)^2(x^2+1) = h^2(x)+1$$

admet, comme seules solutions, les polynomes

$$(13) \quad f(x) = \varphi_{n\pm1}(x),\ g(x) = \psi_n(x),\ h(x) = \psi_{2n\pm1}(x).$$

La démonstration est analogue à la précédente, et les formules (12) et (13) donnent l'identité (12) de l'article XI, savoir

$$(14) \qquad \psi_{2n+1}(x) = \psi_{n+1}^2(x)+\psi_n^2(x).$$

CHAPITRE V

L'équation de Théon de Smyrne.

XVIII. Formules générales.

Il est évident que le nombre 2 est la plus petite de toutes les bases, mais cette base est aussi une des plus intéressantes, parce que les nombres A_n et B_n, déterminés par l'équation correspondante de FERMAT

$$A_n^2 - 2B_n^2 = (-1)^n, \tag{1}$$

jouent un rôle fondamental dans la théorie de l'équation générale de FERMAT, nous le verrons dans ce qui suit.

Remarquons que les A_n et les B_n sont les numérateurs, respectivement les dénominateurs des réduites de la fraction continue

$$\sqrt{2} = [1, (2)], \tag{2}$$

savoir

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{1}{1}, \frac{3}{2}, \frac{7}{5}, \frac{17}{12}, \frac{41}{29}, \frac{99}{70}, \frac{239}{169}, \frac{577}{408}, \frac{1393}{985}, \\ \quad \frac{3363}{2378}, \frac{8119}{5741}, \frac{19601}{13860}, \frac{47321}{33461}, \ldots, \end{array}\right. \tag{3}$$

il résulte les formules récursives

$$\left\{\begin{array}{l} A_n = 2A_{n-1} + A_{n-2} \\ B_n = 2B_{n-1} + B_{n-2}. \end{array}\right. \tag{4}$$

Il est très intéressant que THÉON DE SMYRNE[1] (Theon

[1] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 14 (1882), p. 132—133.

Smyrnaeus) a connu les relations numériques

$$2\cdot 1^2-1^2=1^2,\ 2\cdot 5^2-1=7^2,\ 2\cdot 29^2-1=41^2,\ 2\cdot 169^2-1=239^2;$$

c'est pourquoi nous avons rattaché à son nom l'équation de Fermat dont il s'agit ici.

Remarquons encore, en passant, que M. E. Lemoine[1] a donné la résolution complète de l'équation (1), sans »appliquer la fraction continue«, mais en cherchant la valeur générale de x_n, déterminée par les formules récursives

$$x_n = 2x_{n-1} + x_{n-2}, \quad x_0 = a, \quad x_1 = b,$$

savoir précisément les formules récursives (4). Or, je ne vois ni la différence entre cette méthode et la méthode ordinaire ni l'avantage de la méthode »nouvelle«.

Revenons maintenant aux nombres A_n et B_n, puis remarquons qu'ils se présentent aussi sous la forme

$$A_n = \varphi_n(1), \quad B_n = \psi_n(1), \tag{5}$$

il résulte immédiatement, en vertu des développements de l'article XI, une suite de relations linéaires, que nous pouvons déduire aussi immédiatement des formules récursives (4), en appliquant la conclusion de m à $m+1$, savoir:

$$A_n = B_n + B_{n-1}, \quad B_n = A_{n-1} + B_{n-1} \tag{5}$$

$$A_n = \frac{A_{n+1} - A_{n-1}}{2} = \frac{B_{n+1} + B_{n-1}}{2} \tag{6}$$

$$B_n = \frac{A_n + A_{n-1}}{2} = \frac{A_{n+1} - A_n}{2} = \frac{B_{n+1} - B_{n-1}}{2}. \tag{7}$$

On voit, du reste, que les formules (5) se présentent aussi sous cette autre forme

[1] Journal de Sciencias Mathematicas et Astronomicas publicado pelo Dr. F. Gomes Teixeira, t. 21, p. 68—76; 1892. Citation d'après Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 24 (1892), p. 179.

$$A_n \pm B_n = B_{n\pm 1}. \tag{8}$$

Quant aux formules non-linéaires, nous citons d'abord celles-ci:

$$B_{n+1}B_{n-1} = B_n^2 + (-1)^n \tag{9}$$

$$4B_n^4 + A_n^4 = B_{2n}^2 + 1 \tag{10}$$

$$B_{n+1}^2 - B_n^2 - 2B_nB_{n+1} = (-1)^n, \tag{11}$$

tirées directement des identités, démontrées dans l'article XI, et c'est la même chose pour ces deux autres formules

$$\left\{\begin{aligned} B_{2n+1} &= B_n^2 + B_{n-1}^2 \\ 2B_{2n} &= B_{n+1}^2 - B_{n-1}^2. \end{aligned}\right. \tag{12}$$

Appliquons ensuite l'équation (1), les formules (12) se présentent aussi sous cette autre forme

$$\left\{\begin{aligned} 2B_{2n+1} &= A_n^2 + A_{n+1}^2 \\ 4B_{2n} &= A_{n+1}^2 - A_{n-1}^2. \end{aligned}\right. \tag{12 bis}$$

Les formules récursives de Lagrange donnent ici

$$B_{2n} = 2A_nB_n \tag{13}$$

$$A_{2n} = A_{2n}^2 + 2B_{2n}^2, \tag{14}$$

d'où, en vertu de l'équation (1),

$$A_{2n} = 2A_n^2 - (-1)^n = 4B_n^2 + (-1)^n, \tag{15}$$

de sorte que la première des formules (6) donnera

$$A_{2n+1} = A_{n+1}^2 - A_n^2 + (-1)^n = 2B_{n+1}^2 - 2B_n^2 - (-1)^n; \tag{16}$$

de plus, nous aurons, en vertu de (11),

$$A_{2n+1} = 4B_nB_{n+1} + (-1)^n. \tag{17}$$

Quant aux formules (15), posons pour abréger

$$B_{2n} = 2r_n, \quad B_{2n+1} = 2\varrho_n + 1,$$

nous aurons

(18) $$A_{4n} = 16\nu_n^2 + 1, \quad A_{4n+2} = 16\varrho_n(\varrho_n + 1) + 3.$$

Soit maintenant p un facteur premier de A_{2n}, on voit, en vertu de (14), que le nombre -2 est résidu quadratique de p, ce qui donnera, en vertu de la dernière des formules (15):

I. Les facteurs premiers des A_{4n} sont tous de la forme $8\nu + 1$, tandis que les facteurs premiers des A_{4n+2} sont ou de la forme $8\nu + 1$ ou de la forme $8\nu + 3$.

On voit, en vertu de (3), que le nombre premier 3 est du rang 4; c'est-à-dire que les B_{4n} et les A_{4n+2} représentent l'ensemble des B_m et des A_m qui sont divisibles par 3.

On voit de même que le nombre premier 5 est du rang 3, de sorte qu'une puissance quelconque de 5 est du rang impair, et il résulte donc, en vertu des remarques faites sur les nombres (35 bis) de l'article XIII:

II. Les nombres $5^{2\varrho+1}$ et $2\cdot 5^{\varrho}$ sont toujours des bases de première espèce.

Quant au nombre premier 2, il est du rang 2, ce qui donnera la proposition:

III. Soit l'indice n de la forme $2^{\nu}(2\varrho + 1)$, B_n est précisément divisible par 2^{ν}.

De plus, nous aurons à démontrer cette autre proposition:

IV. Soit n un entier, égal à 3 au moins, on aura toujours

(19) $$B_{2^n} = 3\cdot 2^n(a^2 + b^2),$$

où a et b sont de parité différente.

En effet, prenons pour point de départ les valeurs

$$B_4 = 3\cdot 2^2, \quad A_4 = 4^2 + 1,$$

nous aurons

$$B_8 = 3 \cdot 2^3 (4^2 + 1),$$

savoir une expression de la forme (19), et la conclusion de m à $m+1$ est évidente, parce que A_{2^n} se présente toujours sous la forme

$$A_{2^n} = p^2 + q^2.$$

Quant aux facteurs premiers des nombres B_{2n+1}, qui sont tous de la forme $4\nu + 1$, M. J. Perott[1], en étudiant l'équation

$$x^2 - 2q^2 y^2 = 1,$$

où q est un nombre premier de la forme susdite, a essayé, avec un certain succès, de déterminer la forme de q, de sorte que l'équation susdite soit résoluble en positifs entiers. C'est-à-dire que M. Perott a essayé de déterminer la forme des facteurs premiers des nombres B_{2n+1}, ou, ce qui est la même chose, la forme des nombres premiers du rang impair, pour la base $a = 2$.

Revenons maintenant aux nombres A_n et B_n, il est évident que plusieurs des résultats que nous venons d'obtenir sont intimement liés à l'équation indéterminée

$$x^2 + y^2 = 2z^2, \tag{20}$$

équation qui a, comme solutions générales,

$$\begin{aligned} \pm x &= \alpha^2 - \beta^2 \pm 2\alpha\beta = (\alpha \pm \beta)^2 - 2\beta^2 \\ \pm y &= \alpha^2 - \beta^2 \mp 2\alpha\beta = (\alpha \mp \beta)^2 - 2\beta^2 \\ z &= \alpha^2 + \beta^2, \end{aligned}$$

où α et β sont premiers entre eux et de parité différente.

Soit maintenant, dans (20), $y = 1$, on aura

$$x = A_{2n+1}, \quad z = B_{2n+1}, \tag{21}$$

[1] Journal de Crelle, t. 102, p. 185—223; 1887.

tandis qu'il résulte, en vertu de l'expression de y,

$$(\alpha \mp \beta)^2 - 2\beta^2 = (-1)^\nu,$$

ce qui donnera

$$\alpha \mp \beta = A_\nu, \quad \beta = B_\nu,$$

savoir

$$\alpha = A_\nu \pm B_\nu = B_{\nu-1}$$
$$\alpha \pm \beta = B_{\nu\pm1} \pm B_\nu = \pm A_{\nu\pm1}.$$

Cela posé, la valeur de x deviendra

$$\pm x = A_{\nu-1}^2 - 2B_\nu^2 = A_{\nu-1}^2 - A_\nu^2 + (-1)^\nu,$$

ce qui donnera, en vertu de (16) et (21),

$$\nu = n \quad \text{ou} \quad \nu = n+1,$$

et l'on aura donc

$$z = B_{2n+1} = B_n^2 + B_{n+1}^2,$$

savoir la formule (12).

XIX. Des puissances biquadratiques.

Parmi les problèmes qui se rattachent à l'équation de Fermat

$$x^2 - ay^2 = \pm 1$$

un des plus intéressants est la question si un des nombres x et y peut être un carré exact.

Quant à l'équation de Théon de Smyrne

$$A_n^2 - 2B_n^2 = (-1)^n, \tag{1}$$

il est très facile de démontrer la proposition:

I. Le nombre $A_1 = 1$ représente la seule solution possible de l'équation

$$A_n = p^2. \tag{2}$$

En effet, Euler[1] a démontré que l'équation indéterminée

[1] Commentarii Academiæ Petropolitanæ, t. 10 (1738), p. 130—139; 1747.

$$x^4 + 1 = 2y^2,$$

qui correspond à (1) et (2), pour n impair, n'admet qu'une seule solution en nombres entiers, savoir $x = y = 1$, tandis que l'équation

$$x^4 - 1 = 2y^2,$$

qui correspond à (1) et (2), pour n pair, n'admet que la seule solution en nombres entiers $x = 1$, $y = 0$.

Quant aux B_m, on aura de même:

II. Aucun des nombres B_{2n} ne peut être un carré, savoir l'équation

(3) $$B_{2n} = p^2$$

est impossible.

Remarquons que l'équation (3) n'est autre chose que celle-ci

$$2A_nB_n = p^2,$$

nous aurons, parce que A_n est toujours impair,

(4) $$A_n = r^2, \quad B_n = 2s^2, \quad p = 2rs.$$

Or, la première de ces équations n'est possible que pour $n = 1$, ce qui donnera $B_1 = 1$, et la valeur $2s^2$, indiquée par la seconde des formules (5), n'a aucun sens.

Quant à l'équation

(5) $$B_{2n+1} = p^2,$$

supplémentaire à (3), elle admet des solutions. On aura, en effet,

(5 bis) $$B_1 = 1^2, \quad B_7 = 13^2,$$

mais j'ignore s'il y a d'autres solutions de l'équation (5), équivalente à celle-ci

(6) $$x^2 + 1 = 2y^4.$$

La dernière des valeurs spéciales, indiquées dans (5 bis), est assez singulière. En effet, il résulte, en vertu de (1),

$$(7) \qquad B_{2n+1}^2 = \left(\frac{A_{2n+1}+1}{2}\right)^2 + \left(\frac{A_{2n+1}-1}{2}\right)^2,$$

ce qui donnera la proposition:

III. Le carré de B_{2n+1} est toujours la somme des carrés de deux nombres consécutifs.

Inversement, l'équation indéterminée

$$(8) \qquad y^2 = x^2 + (x+1)^2$$

donnera immédiatement

$$(2x+1)^2 - 2y^2 = -1,$$

savoir

$$(8\text{ bis}) \qquad y = B_{2n+1}, \quad x = \frac{A_{2n+1}-1}{2}.$$

Cela posé, les valeurs numériques $B_7 = 169$, $A_7 = 239$ donnent

$$13 = 2^2 + 3^2, \quad 13^4 = 119^2 + 120^2;$$

c'est-à-dire que les deux équations indéterminées simultanées

$$(9) \qquad x = y^2 + (y+1)^2, \quad x^4 = z^2 + (z+1)^2$$

admettent les solutions en positifs entiers

$$x = 13, \quad y = 2, \quad z = 119,$$

mais y en a-t-il d'autres?

M. E. DE JONQUIÈRES[1] a postulé que les deux équations indéterminées simultanées

$$(10) \qquad x = y^2 + (y+1)^2, \quad x^2 = z^2 + (z+1)^2$$

n'admettent, abstraction faite de la solution triviale $x = 1$, $y = z = 0$, qu'une seule solution en positifs entiers, savoir:

$$x = 5, \quad y = 1, \quad z = 3;$$

c'est-à-dire que les nombres

[1] Nouvelles Annales (2) t. 17, pp. 241—247, 289—310; 1878.

$$B_1 = 1, \quad B_3 = 5$$

représentent les seules solutions possibles de l'équation

(11) $$B_{2n+1} = p^2 + (p+1)^2,$$

ou, ce qui est la même chose,

(11 bis) $$2B_{2n+1} = (2p+1)^2 + 1,$$

mais, malheureusement la démonstration de M. de Jonquières est fausse.

En effet, B_{2n+1} étant la somme de deux carrés, il est possible de déterminer une expression de la forme

$$B_{2n+1} = x^2 + y^2,$$

de sorte que nous aurons, en vertu de (7),

$$x^2 - y^2 = \frac{A_{2n+1} \pm 1}{2}, \quad 2xy = \frac{A_{2n+1} \mp 1}{2},$$

mais le géomètre distingué suppose que x et y soient les valeurs déterminées par la formule (11), ce qui est naturellement inadmissible.

On voit que cette faute est analogue à celle mentionnée dans l'article XVI, concernant la démonstration des propositions de Fermat.

Du reste, la démonstration de M. de Jonquières serait rigoureuse, pourvu que la représentation de B_{2n+1} sous forme d'une somme de deux carrés n'admette qu'une seule solution, ce qui n'a cependant pas lieu, nous le verrons dans l'article XXXI.

Or, on n'a pas encore réussi, que je sache, à démontrer ce fameux postulat de M. de Jonquières; c'est-à-dire que les résultats, qu'en ont tirés Lucas[1] et Gerono[2] ne sont point démontrés jusqu'ici.

[1] Nouvelles Annales (2) t. 18, p. 74—77; 1879.
[2] Ibid. (2) t. 17. p. 381—383; 1878.

Revenons maintenant à l'équation (5), il résulte, en vertu de la formule (12) de l'article précédent,

$$p^2 = B_n^2 + B_{n+1}^2, \tag{12}$$

ce qui donnera

$$p = \alpha^2 + \beta^2, \quad B_{2\nu} = 2\alpha\beta, \quad B_{2\nu+1} = \alpha^2 - \beta^2, \tag{12 bis}$$

où il faut supposer $2\nu = n$ ou $2\nu = n+1$, selon que n est pair ou impair, mais comment déterminer ces deux positifs entiers α et β?

Chose curieuse, l'équation (11) se présente aussi dans cet autre théorème:

IV. Soit p un nombre premier, et soit

$$A_{4n+2} = px^2, \tag{13}$$

p est nécessairement de la forme $8\nu + 3$, et B_{2n+1} se présente sous forme d'une somme des carrés de deux nombres consécutifs.

En effet, la formule (13) donnera, en vertu de la formule (15) de l'article précédent,

$$px^2 = (2B_{2n+1} + 1)(2B_{2n+1} - 1). \tag{14}$$

Or, le premier des facteurs qui figurent au second membre de (14) étant de la forme $4\nu + 3$, le second, au contraire, de la forme $4\nu + 1$, il est évident que p est de la forme $8\nu + 3$, parce que A_{4n+2} n'est jamais, en vertu de la proposition I de l'article précédent, divisible par un nombre premier de la forme $8\nu + 7$.

Cela posé, il résulte, en vertu de (14)

$$2B_{2n+1} \pm 1 = pt^2, \quad 2B_{2n+1} \mp 1 = u^2, \quad x = tu,$$

ce qui donnera

$$pt^2 = u^2 \pm 2, \quad 4B_{2n+1} = pt^2 + u^2,$$

où il faut lire, au second membre de la première de ces formules, $u^2 + 2$, parce que 2 n'est pas résidu quadratique du nombre premier $p = 8\nu + 3$, de sorte que nous aurons

$$(15) \qquad pt^2 = u^2 + 2, \quad 4B_{2n+1} = pt^2 + u^2$$

savoir

$$(16) \qquad 2B_{2n+1} = u^2 + 1, \quad B_{2n+1} = \left(\frac{u+1}{2}\right)^2 + \left(\frac{u-1}{2}\right)^2,$$

ce qui est précisément la formule (11), mais il faut remarquer que le nombre u est ici une solution de la première des formules (15), savoir d'une forme particulière.

Quant à la formule (15) en question, nous la connaissons déjà du théorème IV de l'article IV, et nous la retrouvons encore une fois, dans l'article XXIII.

Revenons maintenant aux formules (16), nous connaissons deux solutions de ces équations, savoir

$$B_1 = 1, \quad u = 1; \quad B_3 = 5, \quad u = 3,$$

ce qui donnera, comme solutions de (13),

$$(17) \qquad A_2 = 3 \cdot 1^2; \quad A_6 = 11 \cdot 3^2.$$

Or, supposons vrai le postulat de M. E. de Jonquières, ces deux valeurs représentent les seules solutions possibles de l'équation (13).

Quant aux nombres B_{2n}, nous avons à démontrer le théorème:

V. Soit p un nombre premier, l'équation

$$(18) \qquad B_{2n} = px^2$$

n'admet que deux solutions, savoir

$$(18\text{ bis}) \quad \begin{cases} p = 2, & n = 1, \quad x = 1, \quad B_2 = 2 \cdot 1^2 \\ p = 3, & n = 2, \quad x = 2, \quad B_4 = 3 \cdot 2^2. \end{cases}$$

Soit tout d'abord $p = 2$, on aura, en vertu de (18),

$$A_n B_n = x^2,$$

ce qui donnera

$$A_n = r^2, \quad B_n = s^2, \quad x = rs.$$

Or, la première de ces expressions n'étant admissible que pour $n = 1$, on aura $r = s = x = 1$, savoir la première des solutions (18 bis).

Soit ensuite, dans (18), p un nombre premier impair, x est nécessairement un nombre pair, de sorte que B_{2n} est divisible par 4, ce qui exige que n soit un nombre pair, savoir $n = 2\nu$. Posons ensuite $x = 2z$, l'équation (18) se présente sous la forme

$$2pz^2 = A_{2\nu} B_{2\nu}. \tag{19}$$

Supposons maintenant $A_{2\nu}$ divisible par le nombre premier p, nous aurons

$$A_{2\nu} = pr^2, \quad B_{2\nu} = 2s^2, \quad z = rs, \quad x = 2rs,$$

et la valeur de $B_{2\nu}$ est précisément celle que nous venons de déterminer, savoir la première des solutions (18 bis), de sorte que nous aurons

$$\nu = s = 1, \quad A_2 = pr^2 = 3,$$

ce qui donnera

$$p = 3, \quad r = s = 1, \quad x = 2,$$

savoir la seconde des solutions (18 bis).

Supposons, en second lieu, p et A_{2n} premiers entre eux, il résulte, en vertu de (18),

$$A_{2\nu} = r^2, \quad B_{2\nu} = 2ps^2, \quad z = rs, \quad x = 2rs,$$

ce qui est impossible, parce que $A_{2\nu}$ ne peut jamais être un carré.

Cela posé, la première des solutions (18 bis) donnera:

VI. L'équation indéterminée

(20) $$x^2 - 8y^4 = 1$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(20 bis) $$x = 3, \quad y = 1.$$

On voit que ce corollaire n'est autre chose que la célèbre proposition de FERMAT[1]:

VII. Le nombre 1 est le seul nombre trigone qui soit une puissance biquadratique.

En effet, l'équation

$$x(x+1) = 2y^4,$$

savoir

$$(2x+1)^2 = 8y^2 + 1,$$

n'est autre chose que l'équation (20), donc nous aurons, comme la seule solution possible de l'équation proposée, $x = y = 1$.

Cette proposition de FERMAT a été retrouvée par EULER[2] et LEGENDRE[3], néanmoins elle est parfois attribuée à ce dernier géomètre[4].

Comme application de la proposition VI, nous avons à démontrer cette autre:

VIII. L'équation indéterminée

(21) $$x^4 - 8x^2y^2 + 8y^4 = 1$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(21 bis) $$x = y = 1.$$

On aura, en effet, en vertu de (21),

[1] Œuvres, t. II, p. 402.

[2] Commentarii Academiæ Petropolitanæ, t. 10 (1738), p. 140—141; 1747.

[3] Théorie des Nombres, t. p. 7.

[4] Voir par exemple GERONO: Nouvelles Annales (2) t. 16, p. 230—234; 1877.

$$x^2 = 4y^2 \pm \sqrt{8y^4 + 1},$$

ce qui donnera, en vertu de (20), le résultat susdit.

Remarquons, en passant, que le P. Th. Pepin[1] a étudié l'équation

$$x^4 - 8x^2y^2 + 8y^4 = z^4,$$

de laquelle (21) est un cas très spécial.

Quant à la seconde des solutions (18 bis), elle donnera le corollaire:

IX. L'équation indéterminée

(22) $$x^2 - 18y^4 = 1$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(22 bis) $$x = 17, \quad y = 2.$$

En terminant cet article, nous avons encore à donner la proposition:

X. Soit p un positif entier, sans facteurs quadratiques, une expression de la forme

(23) $$A_{2n}(2) = px^2$$

est impossible, à moins que

(23 bis) $$x = B_r(p), \quad 2B_n(2) = A_r(p).$$

La formule (23) donnera, en effet, en vertu de la dernière des expressions (15) de l'article XVIII,

$$4B_n^2(2) + (-1)^n = px^2,$$

savoir

$$\big(2B_n(2)\big)^2 - px^2 = (-1)^{n-1},$$

ce qui donnera immédiatement les relations (23 bis).

[1] Memoire della Accademia Pontificia dei Nuovi Lincei, t. 14, p. 71—85; 1898. Citation d'après Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 29 (1898). p. 158—159.

Soit n un nombre pair, on voit que p est nécessairement une base de première espèce.

XX. Des nombres A_n.

Dans l'article XVIII, nous avons démontré que A_{2n} est toujours un nombre de la forme $2p^2 \pm 1$. Quant aux nombres A_{2n+1} nous avons à démontrer les deux théorèmes:

I. Le nombre

(1) $$A_1 = 1$$

représente la seule solution possible de l'équation

(2) $$A_{2n+1} = 2p^2 + 1.$$

II. Les nombres

(3) $$A_1 = 1, \quad A_3 = 7$$

représentent les seules solutions possibles de l'équation

(4) $$A_{2n+1} = 2p^2 - 1.$$

Ces deux théorèmes sont, en effet, des conséquences immédiates des formules (16) de l'article XVIII, savoir

(5) $$A_{2n+1} = A_{n+1}^2 - A_n^2 + (-1)^n = 2B_{n+1}^2 - 2B_n^2 - (-1)^n,$$

car les formules (2) et (4) donnent toujours, quelle que soit la parité de n, une des deux équations

$$B_{n+1}^2 - B_n^2 = p^2$$

$$A_{n+1}^2 - A_n^2 = 2p^2,$$

d'où il résulte, en vertu des formules (5) et (7) de l'article XVIII,

(6) $$A_n A_{n+1} = p^2$$

(7) $$2B_n B_{n-1} = p^2.$$

Cela posé, il résulte, en vertu du théorème I de l'article précédent, que la formule (6) n'est possible que pour

$p = 1$, ce qui donnera la première des solutions (3). Quant à l'équation (7), on aura

$$B_{2\nu} = 2r^2, \quad B_{2\nu+1} = s^2, \quad p = 2rs, \tag{8}$$

où $2\nu = n$ ou $2\nu = n-1$, selon que n est pair ou impair, ce qui donnera, en vertu du théorème V de l'article précédent, $\nu = 1$, $r = 1$.

Or, $B_3 = 5$ n'étant pas un carré, la seconde des équations (8) donnera $B_1 = 1$, $s = 1$, savoir $p = 2$, et l'on trouve donc la seconde des solutions (3). Remarquons encore que l'hypothèse $\nu = 0$ donnera, en vertu de (8), $r = 0$, $s = 1$, $p = 1$, savoir la solution (1).

Introduisons maintenant, dans l'équation de Théon,

$$A_{2n+1} = 2x^2 \pm 1, \quad B_{2n+1} = y,$$

il résulte, en vertu des deux théorèmes I et II, le corollaire:

III. L'équation indéterminée

$$x^4 + (x^2+1)^2 = y^2 \tag{9}$$

n'est pas résoluble en nombres entiers, abstraction faite de la solution triviale $x = 0$, $y = 1$, tandis que l'équation analogue

$$x^4 + (x^2-1) = y^2 \tag{9 bis}$$

admet deux solutions en positifs entiers, savoir

$$x = y = 1; \quad x = 2, \quad y = 5.$$

Dans l'article XVIII, nous avons aussi démontré que les A_{2n} se présentent toujours sous la forme $\frac{1}{4}p^2 \pm 1$. Quant aux nombres A_{2n+1}, nous avons à démontrer les deux théorèmes:

IV. Le nombre $A_1 = 1$ représente la seule solution possible de l'équation

(10) $$A_{2n+1} = 4p^2 + 1.$$

V. Aucun des nombres A_{2n+1} ne se présente sous la forme

(11) $$A_{2n-1} = 4p^2 - 1.$$

En effet, les formules (5) donnent ici une de ces deux équations

$$B_{n+1} B_n = 2p^2$$
$$A_n A_{n-1} = 4p^2.$$

Or, la dernière de ces équations est impossible, parce que les A_{2n} sont des nombres impairs, tandis que la première n'est possible que pour la valeur triviale $n = 0$, ce qui donnera $p = 0$, savoir la solution $A_1 = 1$ de l'équation (10).

Cela posé, on aura ici le corollaire:

VI. L'équation indéterminée

(12) $$(2x^2)^2 + (2x^2 \pm 1)^2 = y^2$$

n'est pas résoluble en positifs entiers, abstraction faite de la solution triviale $x = 0$, $y = 1$.

On voit que le théorème II n'est autre chose qu'une proposition fameuse, indiquée par Fermat[1], dans une lettre adressée à Frenicle, savoir:

VII. Les équations indéterminées simultanées

(13) $$x = 2y^2 - 1, \quad x^2 = 2z^2 - 1$$

admettent seulement deux solutions en positifs entiers, savoir

(13 bis) $$x = y = z = 1; \quad x = 7, \quad y = 2, \quad z = 5.$$

Cette proposition de Fermat est très intéressante, et il

[1] Œuvres, t. II, p. 434.

semble que le grand géomètre en a communiqué sa démonstration, ce qui est très rare.

En effet, d'après Lucas[1], on lit dans les manuscrits de Bouilliou (Bullialdus):

»M. Fermat a envoyé à M. Frenicle la démonstration par laquelle il preuve qu'il n'y a aucun autre nombre que le seul 7 qui, estant le double d'un carré — 1, soit la racine quarrée de la mesme nature (c'est-à-dire qui soit le double d'un carré — 1).

7 est double du quarré 4, — 1, c'est-à-dire, 8 — 1, et son quarré 49 est le double du quarré 25, — 1, c'est-à-dire 50 — 1.«

Or, la lettre de Fermat et la réponse de Frenicle semblent toutes deux perdues, et la proposition susdite de Fermat a causé beaucoup de difficultés aux géomètres qui ont cherché de la démontrer, mais en vain[2]. Le P. Pepin[3] a par exemple indiqué que, si les équations indéterminées simultanées (13) ont d'autres solutions que celles indiquées par Fermat, savoir les nombres (13 bis), ces solutions contiennent au moins 3849 chiffres.

Or, au moment où le P. Pepin a publié sa Note susdite, deux géomètres ont déjà réussi à résoudre le problème difficile dont il s'agit.

[1] Nouvelles Annales (2), t. 18, p. 75; 1879.

[2] Voir par exemple la Note de Lucas dans les Nouvelles Annales, (2) t. 18, p. 74—77; 1879.

[3] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 15 (1883), p. 195; t. 16 (1884), p. 154. La Note du P. Pepin est publiée dans les Atti della Accademia Pontificia dei Nuovi Lincei t. 26 (ou t. 36) p. 23—33; 1884. Les indications du Jahrbuch concernant les numéros des tomes de la publication périodique susdite sont, aux environs de l'année 1884, très confuses. De plus, dans le premier lieu cité, on lit 3848 chiffres, dans le second 3849!

En effet, GERONO[1] a démontré que les seules solutions en positifs entiers de l'équation indéterminée

$$1 + x + x^2 + x^3 = (x+1)(x^2+1) = y^2 \tag{14}$$

sont

$$x = 1,\ y = 2;\quad x = 7,\ y = 20,$$

et l'on voit que l'équation (14) se décompose en celles-ci

$$x + 1 = 2m^2,\quad x^2 + 1 = 2n^2,\quad y = 2mn,$$

dont les deux premiers sont identiques à (13).

Or, ni le Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik[2], ni LUCAS, dans sa Note susdite sur la proposition de FERMAT, n'ont remarqué que GERONO a résolu le problème en question.

Plus tard, GENOCCHI[3] a trouvé une solution presque identique à celle de GERONO.

XXI. Des nombres B_n.

Il est très intéressant, ce me semble, que les nombres B_{2n+1} ont des propriétés analogues à celles que nous venons de démontrer pour les A_{2n+1}, savoir:

I. Les nombres

$$B_1 = 1,\quad B_3 = 5 \tag{1}$$

représentent les seules solutions possibles de l'équation

$$B_{2n+1} = 4p^2 + 1. \tag{1 bis}$$

En effet, appliquons le théorème II de l'article XVIII, il s'agit de résoudre les deux équations indéterminées simultanées

[1] Nouvelles Annales (2) t. 16, p. 230—234; 1877.

[2] Voir t. 9 (1877), p. 137.

[3] Jahrbuch, t. 15 (1883), p. 145. La démonstration est reproduite, sans commentaires, dans les Nouvelles Annales (3) t. 2, p. 306—310; 1885.

(2) $$x = 4p^2 + 1, \quad x^2 = y^2 + (y+1)^2.$$

Soit tout d'abord y un nombre pair, on aura donc

(3) $$y = 2\alpha\beta, \quad y + 1 = \alpha^2 - \beta^2, \quad x = \alpha^2 + \beta^2,$$

ce qui donnera

$$\alpha^2 - 2\alpha\beta - \beta^2 = 1, \quad x = 2\beta^2 + 2\alpha\beta + 1,$$

ou, ce qui est la même chose,

(3 bis) $$(\alpha - \beta)^2 - 2\beta^2 = 1, \quad \alpha - \beta = A_{2\nu}, \quad \beta = B_{2\nu}.$$

Cela posé, il résulte, en vertu des deux expressions de x,

(4) $$2p^2 = \beta(\beta + \alpha) = B_{2\nu}A_{2\nu+1},$$

équation qui n'est pas résoluble en positifs entiers, de sorte qu'il ne nous reste que la solution triviale de (3 bis), savoir $\alpha = 1$, $\beta = 0$, ce qui donnera

$$y = p = 0, \quad x = 1 = B_1.$$

Soit, en second lieu, dans (2), y un nombre impair, on aura

$$y + 1 = 2\alpha\beta, \quad y = \alpha^2 - \beta^2, \quad x = \alpha^2 + \beta^2,$$

savoir

$$(\beta + \alpha)^2 - 2\alpha^2 = 1, \quad x = 2\alpha^2 - 2\alpha\beta + 1,$$

ce qui donnera

(4 bis) $$\beta + \alpha = A_{2\nu}, \quad \alpha = B_{2\nu}, \quad 2p^2 = B_{2\nu}A_{2\nu-1},$$

et cette dernière équation n'étant possible que pour $\nu = 1$, on aura donc

$$p = 1, \quad x = 5 = B_3.$$

Gerono[1] a résolu les deux equations indéterminées simultanées (2), sans remarquer qu'elles se rattachent à l'équation de Théon.

II. Le nombre $B_1 = 1$ représente la seule solution possible de l'équation

[1] Nouvelles Annales (2) t. 17, p. 521—523; 1878.

(5) $$B_{2n+1} = 2p^2 + 1.$$

Il est évident que la démonstration de ce théorème est analogue à celle que nous venons d'établir pour le théorème précédent. Il faut simplement remplacer les équations (4) et (4 bis) par celles-ci

$$p^2 = B_{2\nu} A_{2\nu+1}, \quad p^2 = B_{2\nu} A_{2\nu-1},$$

équations qui sont impossibles pour une valeur positive de l'indice ν, de sorte qu'il ne nous reste que la solution triviale $p = 0$, $x = 1 = B_1$.

III. L'équation

(6) $$B_{2n+1} = 4p^2 - 1$$

est impossible.

En effet, soit y un nombre pair, la dernière des équations (2) donnera

$$\beta^2 = \alpha^2 - 2\alpha\beta - 1, \quad x = 2\alpha^2 - 2\alpha\beta - 1,$$

de sorte que nous aurons

$$\alpha - \beta = A_{2\nu}, \quad \beta = B_{2\nu}, \quad 2p^2 = A_{2\nu} B_{2\nu+1},$$

ce qui est impossible.

L'hypothèse y impair donnera de même

$$\alpha^2 = \beta^2 + 2\alpha\beta - 1, \quad x = 2\beta^2 + 2\alpha\beta - 1,$$

savoir

$$\beta + \alpha = A_{2\nu}, \quad \alpha = B_{2\nu}, \quad 2p^2 = B_{2\nu-1} B_{2\nu},$$

ce qui est également impossible.

IV. Le nombre $B_1 = 1$ représente la seule solution possible de l'équation

(7) $$B_{2n+1} = 2p^2 - 1.$$

La démonstration est tellement analogue aux précédentes qu'il nous semble inutile de l'établir plus amplement.

XXII. Résolution de problèmes diverses.

Les nombres A_n et B_n, étudiés dans les articles précédents, jouent un rôle essentiel dans la Théorie des Nombres, parce qu'ils permettent de résoudre plusieurs problèmes d'une forme simple, problèmes parmi lesquels nous avons à considérer quelques-uns, pour la plupart bien connus.

I. Déterminer un nombre trigone qui soit un carré exact.

L'équation indéterminée dont il s'agit, savoir

$$x(x+1) = 2y^2, \tag{1}$$

se transforme en celle-ci

$$(2x+1)^2 = 8y^2 + 1,$$

ce qui donnera

$$x = \frac{A_{2n} - 1}{2}, \quad y = \frac{B_{2n}}{2}, \tag{1 bis}$$

et ces nombres donnent aussi la solution complète de ces deux autres équations indéterminées

$$\begin{cases} 1 + 2 + 3 + \ldots + x = y^2 \\ 1^3 + 2^3 + 3^3 + \ldots + x^3 = y^4. \end{cases} \tag{3}$$

II. Déterminer deux nombres trigones, dont le premier soit le double du second.

Dans ce cas, il s'agit de résoudre l'équation indéterminée

$$x(x+1) = 2y(y+1), \tag{3}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(2x+1)^2 = 2(2y+1)^2 - 1,$$

de sorte que nous aurons

$$x = \frac{A_{2n+1} - 1}{2}, \quad y = \frac{B_{2n+1} - 1}{2}, \tag{3 bis}$$

et il est évident que ces nombres donnent aussi la solution complète de ces deux autres équations indéterminées

$$(4)\quad \begin{cases} 1+2+3+\ldots+x = 2(1+2+3+\ldots+y). \\ 1^3+2^3+3^3+\ldots+x^3 = 4(1^3+2^3+3^3+\ldots+y^3). \end{cases}$$

Dans l'»Educational Times«[1] on a traité le problème plus général

$$x(x+1) = ny(y+1),$$

où n est un positif entier; cependant la solution donnée de ce problème ne me paraît pas complète, et je me réserve de revenir à l'équation susdite, dans une autre occasion.

III. Déterminer un nombre x qui soit un carré plus ou moins un, tel que $2x$ ait la même propriété.

Les équations indéterminées simultanées

$$(5)\qquad x = y^2 \pm 1,\quad 2x = z^2 \pm 1$$

donnent immédiatement

$$z^2 - 2y^2 = \pm 1,$$

savoir

$$(5\text{ bis})\quad z = A_n,\ y = B_n,\ x = B_n^2 + (-1)^n = B_{n+1}B_{n-1}.$$

IV. Déterminer un nombre x qui soit un carré plus ou moins un, tandis que $2x$ soit un carré moins ou plus 2.

Ici nous avons à résoudre les équations indéterminées simultanées

$$x = y^2 \pm 1,\quad 2x = z^2 \mp 2,$$

savoir

$$2y^2 = z^2 \mp 4,$$

de sorte que y et z sont tous deux des nombres pairs. Posons $y = 2\beta$, $z = 2\alpha$, il résulte

[1] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 32 (1901), p. 197.

$$2\beta^2 = \alpha^2 \mp 1,$$

et nous aurons donc

$$\alpha = A_n, \quad \beta = B_n, \quad y = 2B_n, \quad z = 2A_n,$$

d'où il résulte finalement

(6 bis) $$x = 4B_n^2 + (-1)^n = A_{2n}.$$

V. Déterminer un carré, dont le double soit un carré plus ou moins 4.

L'équation indéterminée

(7) $$2x^2 = y^2 \pm 4$$

montre clairement que x et y sont tous deux des nombres pairs. Posons $x = 2\alpha$, $y = 2\beta$, nous aurons

$$\beta^2 - 2\alpha^2 = \mp 1,$$

ce qui donnera

(7 bis) $$x = 2B_n, \quad y = 2A_n.$$

VI. Déterminer deux carrés consécutifs, dont la somme soit un carré.

L'équation indéterminée

(8) $$x^2 + (x+1)^2 = y^2,$$

savoir

$$(2x+1)^2 - 2y^2 = -1$$

est déjà résolue, dans l'article XIX; on aura

(8 bis) $$x = \frac{A_{2n+1} - 1}{2}, \quad x+1 = \frac{A_{2n+1} + 1}{2}, \quad y = B_{2n+1}.$$

Considérons maintenant un triangle rectangulaire, dont les côtés sont exprimés par des nombres entiers, il est évident que l'équation (8) détermine de tels triangles, dont les cathètes ont la différence un.

Posons pour abréger

$$(9) \qquad a_n = \frac{A_{2n-1} - 1}{2}, \quad b_n = B_{2n-1}, \quad n \geq 1,$$

la solution complète de l'équation indéterminée (8) est représentée par les valeurs

$$(10) \qquad x = a_n, \quad y = b_n.$$

Or, les formules récursives de Lagrange

$$A_{2n+1} = 3A_{2n-1} + 4B_{2n-1}$$
$$B_{2n+1} = 2A_{2n-1} + 3B_{2n-1}$$

donnent, en vertu de (9), ces autres formules récursives

$$(11) \qquad \begin{cases} a_{n+1} = 3a_n + 2b_n + 1 \\ b_{n+1} = 4a_n + 3b_n + 2 \end{cases}$$

qui permettent de déterminer successivement les nombres a_m et b_m, à l'aide de la solution triviale $a_0 = 0$, $b_1 = 1$.

La première des formules (11) est due à M. Th. Muir [1]; quant à la seconde, elle montre que l'équation indéterminée

$$(12) \qquad 3x + 4y + 2 = u^2 + v^2$$

est résoluble en positifs entiers. Mais il me semble un problème très difficile de déterminer toutes les valeurs positives entières de x, y, u, v qui satisfont à cette équation, ce qui exige, en effet, de déterminer toutes les représentations de la forme

$$B_{2n+1} = u^2 + v^2,$$

et je ne crois pas que la solution de l'équation (12), donnée dans l'»Educational Times«[2] soit complète.

[1] Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, t. 23, p. 264—267; 1901.

[2] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 35 (1904), p. 206—207.

VII. Démontrer que $x = 1$, $x = 5$ sont les seuls positifs entiers qui satisfassent aux deux conditions

$$x = y^2 + 1, \quad 2x^2 = u^2 + 1. \tag{13}$$

On aura

$$u = A_{2n-1}, \quad x = B_{2n+1},$$

et le théorème I de l'article précédent montre que la première des équations (13) n'est possible que pour $n = 0$ et $n = 1$, ce qui donnera précisément $x = 1$, $x = 5$.

Cela posé, il résulte, en vertu de (5), que $x = 1$ et $x = 5$ sont les seuls positifs entiers qui satisfassent aux trois conditions

$$x = y^2 + 1, \quad 2x = z^2 + 1, \quad 2x^2 = t^2 + 1, \tag{14}$$

et l'on voit que les deux premières de ces équations donnent une infinité de solutions, tandis que la première et la dernière ne donnent que les deux solutions susdites.

Quant aux deux dernières des équations (14), il est évident que z et t sont tous deux des nombres impairs. Posons $z = 2\alpha + 1$, $t = 2\beta + 1$, il résulte

$$x = \alpha^2 + (\alpha + 1)^2, \quad x^2 = \beta^2 + (\beta + 1)^2,$$

savoir le problème de M. E. de Jonquières, problème qui se présente par conséquent aussi sous cette autre forme

$$x = \frac{z^2 + 1}{2}, \quad x^2 = \frac{t^2 + 1}{2}. \tag{15}$$

Enfin, nous avons à résoudre un problème, régardé mais pas résolu par Moret-Blanc[1] et par Lucas[2], savoir:

VIII. Démontrer que les équations indéterminées simultanées

$$x = 6y^2, \quad x - 1 = z^2, \quad 2x - 1 = u^2 \tag{16}$$

[1] Nouvelles Annales (2) t. 15, p. 46—48; 1875.

[2] Ibid. (2) t. 17, p. 381; 1877.

n'admettent qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(16 bis) $\qquad x = 24,\ y = 2,\ z = 5,\ u = 7.$

On voit, en éliminant x, que le système (16) est équivalent à deux des trois équations suivantes, prises arbitrairement,

(17) $\qquad u^2 - 2z^2 = -1$

(18) $\qquad u^2 - 3(2y)^2 = 1$

(19) $\qquad z^2 - 6y^2 = 1$

Étudions tout d'abord les deux premières de ces équations, il résulte, en vertu de (17),

(20) $\qquad u = A_{2n+1}(2),\ z = B_{2n+1}(2),$

tandis que la seconde donnera

(21) $\qquad u \pm 1 = 2\alpha^2,\ u \mp 1 = 3\beta^2,\ y = \alpha\beta.$

Or, la première de ces expressions n'est, en vertu des théorèmes I et II de l'article XX, possible que pour

$$u = 1,\ \alpha = 0,\ 1 = 3\beta^2$$
$$u = \alpha = 1,\ \beta = 0.$$
$$u = 7,\ \alpha = 2,\ \beta = 1,$$

et l'on voit que le premier de ces systèmes est inadmissible, que le second donnera la solution triviale $x = y = 0$, $z = u = 1$, tandis que le troisième conduira à la solution indiquée par les formules (16 bis).

Lucas, en étudiant les équations (16), donne seulement $u + 1 = 2\alpha^2$ au lieu de la première des formules (21).

Remarquons encore que les équations (17) et (18) donnent immédiatement la proposition:

IX. L'équation

(22) $\qquad A_{2n+1}(2) = A_{2r}(3)$

n'admet qu'une seule solution, savoir

(22 bis) $$n = \nu = 1, \quad A_3(2) = A_2(3) = 7$$

En second lieu, les équations (18) et (19) donnent cette autre proposition:

X. L'équation

(23) $$B_n(6) = B_\nu(12) = \frac{1}{2} B_{2\varrho}(3)$$

ne donne que la seule solution

(23 bis) $$n = \nu = \varrho = 1, \quad B_1(6) = B_1(12) = \frac{1}{2} B_2(3) = 2.$$

Moret-Blanc, dans son essai maladroit de résoudre les équations (16) indique empiriquement la proposition X.

Quant aux équations (17) et (19), elles donnent la proposition:

XI. L'équation

(24) $$B_{2n+1}(2) = A_\nu(6)$$

n'admet qu'une seule solution, savoir

(24 bis) $$n = \nu = 1, \quad B_3(2) = A_1(6) = 5.$$

Enfin, nous aurons, en multipliant les deux premières des équations (16), puis appliquant la troisième, cette autre proposition que nous avons à étudier plus amplement dans les articles XXVI et XXVIII:

XII. L'équation indéterminée

(25) $$u^4 - 24t^2 = 1$$

n'a qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(25 bis) $$u = 7, \quad t = 10.$$

CHAPITRE VI

Des puissances d'un nombre premier.

XXIII. De la base $a = (2\nu + 1)^{2\varrho+1}$.

Dans les articles VIII et X, nous avons déjà mentionné un théorème concernant les nombres premiers de la forme $4\nu + 1$, théorème que nous avons à démontrer ici, à un autre point de vue, savoir:

I. Soit $4\nu + 1$ un nombre premier, la puissance impaire $(4\nu + 1)^{2\varrho+1}$ est toujours une base de première espèce, donc l'équation de Fermat

$$x^2 - (4\nu + 1)^{2\varrho+1} y^2 = -1 \tag{1}$$

est résoluble en positifs entiers.

A cet effet, nous désignons par $2\sigma + 1$ un nombre premier impair quelconque, il est évident que l'équation de Fermat

$$x^2 - ay^2 = 1, \quad a = (2\sigma + 1)^{2\varrho+1}, \quad \varrho \geqq 0, \tag{2}$$

est toujours résoluble en positifs entiers.

Cela posé, nous désignons par x et y les plus petites des solutions de l'équation (2), ou, ce qui est la même chose,

$$(x + 1)(x - 1) = ay^2. \tag{3}$$

Soit maintenant x un nombre pair, les deux facteurs $x + 1$ et $x - 1$ sont premiers entre eux, donc on aura, en vertu de (3),

$$x \pm 1 = ap^2, \quad x \mp 1 = q^2, \quad y = pq, \tag{4}$$

ce qui donnera

$$2x = ap^2 + q^2, \quad q^2 - ap^2 = \mp 2, \tag{5}$$

d'où

$$x = q^2 \pm 1 = ap^2 \mp 1. \tag{6}$$

Soit, au contraire, x un nombre impair, les deux facteurs $x+1$ et $x-1$ ont le plus grand commun diviseur 2, et l'on aura, en vertu de (3),

$$x \pm 1 = 2ap^2, \quad x \mp 1 = 2q^2, \quad y = 2pq \tag{7}$$

ce qui donnera

$$x = 2q^2 \pm 1 = 2ap^2 \mp 1, \tag{8}$$

d'où

$$x = ap^2 + q^2, \quad q^2 - ap^2 = \mp 1. \tag{9}$$

Cela posé, nous avons à étudier séparément les deux hypothèses σ pair et σ impair.

Soit tout d'abord σ un nombre pair, le nombre premier en question est de la forme $4\nu + 1$, et il est évident que la dernière des équations (5) est impossible, parce que son premier membre est multiple de 4; c'est-à-dire qu'il ne nous reste, dans ce cas, que les formules (7).

Or, x et y étant les plus petites solutions en positifs entiers de l'équation (2), on aura nécessairement, en vertu de la dernière des formules (9),

$$q^2 - ap^2 = -1; \tag{10}$$

c'est-à-dire que l'équation (1) est résoluble en positifs entiers, et a est par conséquent une base de première espèce.

Remarquons, en passant, que la formule (10) donnera

$$q = A_1, \quad p = B_1,$$

de sorte que nous aurons, en vertu de (7) et (8),

$$y = 2A_1B_1 = B_2, \quad x = 2A_1^2 + 1 = A_2.$$

Soit ensuite σ un nombre impair, le nombre premier est de la forme $4\nu + 3$, et la puissance $(4\nu + 3)^{2\varrho+1}$ est une base de seconde espèce, ce qui exclut la dernière des formules (9), parce que x et y sont les plus petites solutions de l'équation (2); c'est-à-dire qu'il ne nous reste que les équations (5).

Cela posé, nous retrouvons évidemment les formules de l'article IV, mais la méthode que nous venons d'appliquer ici ne donne aucun éclaircissement sur la nature des nombres p et q, qui figurent dans les expressions de x et y, savoir de A_1 et B_1, indiquées dans les formules (4) et (6).

Remarquons, en passant, que la dernière des formules (5) se rattache au théorème IV de l'article XIX.

Du reste, notre démonstration du théorème I n'est qu'une légère modification de celle que LEGENDRE[1] a appliquée pour établir le cas spécial du théorème susdit qui correspond à $\varrho = 0$.

Revenons maintenant au cas général, nous aurons à démontrer quelques autres théorèmes concernant l'équation de FERMAT

$$x^2 - ay^2 = \pm 1, \quad a = (2\nu + 1)^{2\varrho+1}, \tag{11}$$

où $2\nu + 1$ est un nombre premier.

II. Une équation de la forme

$$A_m(a) = 2\alpha^2 \pm 1 \tag{12}$$

n'est jamais possible pour m impair.

Étudions tout d'abord l'équation (11) qui correspond à la valeur — 1 au second membre, a est une base de première espèce, et l'indice m de $A_m(a)$ est nécessairement un nombre impair. Introduisons ensuite, dans (11), la valeur (12) de $A_m(a)$, il résulte

[1] Théorie des Nombres, t. I, p. 65, 3e édition, Paris 1830.

$$4\alpha^2(\alpha^2 \pm 1) = ay^2 - 2,$$

ce qui est impossible et pour y pair et pour y impair.

Quant à la valeur $+1$ au second membre de (11), on aura, en vertu de (12),

$$4\alpha^2(\alpha^2 \pm 1) = ay^2, \tag{13}$$

et il est évident que α ne peut pas être divisible par le nombre premier $2\nu + 1$, parce que le premier membre de (13) est, dans ce cas, divisible par une puissance paire du nombre premier susdit, tandis que le second membre est divisible par une puissance impaire.

Cela posé, il est évident que y est divisible par 2α, savoir

$$y = 2\alpha z, \tag{14}$$

ce qui donnera, en vertu de (13),

$$\alpha^2 \pm 1 = az^2,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$\alpha = A_p(a), \quad z = B_p(a),$$

donc on aura, en vertu de (14)

$$y = B_{2p}(a), \quad x = A_{2p}(a). \tag{15}$$

Soit le nombre premier de la forme $4\nu + 3$, il résulte de la formule (23) de l'article IV que les A_{2n+1}, tirés de (11), sont toujours un carré plus ou moins un. Quant aux nombres premiers de la forme $4\nu + 1$, nous aurons à démontrer le théorème:

III. Soit, dans l'équation (11), ν un nombre pair, l'équation

$$A_m(a) = \alpha^2 \pm 1, \quad a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}, \tag{16}$$

n'est possible pour aucune valeur paire de l'indice m.

Soit, en effet, m un nombre pair, il faut supprimer la valeur -1 au second membre de (11), et l'on aura, en introduisant, au lieu de x, la valeur (16),

$$\alpha^2(\alpha^2 \pm 2) = ay^2.$$

On voit, comme dans la démonstration précédente, que α ne peut pas être divisible par le nombre premier $4\nu + 1$, de sorte que l'on aura nécessairement $y = \alpha z$, ce qui donnera

$$\alpha^2 \pm z = az^2,$$

et cette équation est impossible, parce que son premier membre est de la forme $4\sigma - 1$, le second, au contraire, de la forme $4\tau + 1$.

XXIV. De l'équation $x^4 - ay^2 = 1$.

Soit $2\nu + 1$ un nombre premier, on connaît des équations de Fermat

$$x^2 - ay^2 = \pm 1, \quad a = (2\nu + 1)^{2\varrho+1},$$

où le nombre x est un carré, ce qui a lieu par exemple pour $a = 5$.

Dans ce cas, on aura en effet

$$9^2 - 5 \cdot 4^2 = 1, \quad A_2(5) = 3^2, \quad B_2(5) = 2^2,$$

de sorte que x et y sont tous deux des carrés.

Or, il est très intéressant, ce me semble, que les équations indéterminées de la forme

$$x^4 - ay^2 = 1, \quad a = (2\nu + 1)^{2\varrho+1}, \tag{1}$$

où $2\nu + 1$ est un nombre premier, se rattachent intimement à l'équation de Théon de Smyrne.

En effet, soit, dans (1), x un nombre pair, on aura

$$x^2 \pm 1 = ap^2, \quad x^2 \mp 1 = q^2, \quad y = pq,$$

et la deuxième de ces équations est impossible; c'est-à-dire que x est nécessairement un nombre impair.

Cela posé, il est évident que x^2+1 est toujours un nombre de la forme $4\sigma+2$, tandis que x^2-1 est multiple de 8, de sorte que nous avons à étudier deux systèmes d'équations indéterminées, savoir

$$(2) \qquad x^2+1 = 2q^2, \quad x^2-1 = 8ar^2, \quad y = 4qr$$

$$(3) \qquad x^2+1 = 2aq^2, \quad x^2-1 = 8r^2, \quad y = 4qr.$$

Or, il résulte de la première des équations (2)

$$x = A_{2n+1}(2), \quad q = B_{2n+1}(2),$$

tandis que la seconde des équations susdites donnera

$$(4) \qquad x \pm 1 = 4\alpha^2, \quad x \mp 1 = 2a\beta^2, \quad r = \alpha\beta$$

$$(5) \qquad x \pm 1 = 4a\alpha^2, \quad x \mp 1 = 2\beta^2, \quad r = \alpha\beta.$$

Quant aux équations (4), il résulte

$$x = 2\alpha^2 + a\beta^2, \quad 2\alpha^2 - a\beta^2 = \pm 1,$$

ce qui donnera

$$x = A_{2n+1}(2) = 4\alpha^2 \mp 1;$$

mais, dans l'article XX, nous avons démontré que la valeur $4\alpha^2-1$ est inadmissible, tandis que la valeur $4\alpha^2+1$ exige

$$\alpha = 0, \quad x = 1,$$

ce qui donnera, en vertu de (4), la condition impossible

$$a\beta^2 = 1.$$

Étudions maintenant les équations (5), nous aurons

$$x = \beta^2 + 2a\alpha^2, \quad \beta^2 - 2a\alpha^2 = \mp 1,$$

et, comme dans le cas précédent, en vertu de la première des équations (2),

$$x = A_{2n+1}(2), \quad q = B_{2n+1}(2),$$

ce qui donnera

$$x = A_{2n+1}(2) = 2\beta^2 \pm 1.$$

Or, il résulte des recherches de l'article XX que ces expressions de x ne sont possibles que pour

$$x = 1, \ \beta = 0; \quad x = 7, \ \beta = 1,$$

ce qui n'est pas admissible.

Cela posé, il nous reste seulement les équations (3) qui représentent par conséquent la condition nécessaire et suffisante pour l'existence de l'équation (1).

Remarquons maintenant que la première des équations (3) n'est autre chose que celle-ci

$$x^2 - 2aq^2 = -1, \tag{6}$$

nous aurons la proposition essentielle:

I. Supposons résoluble en positifs entiers l'équation (1), l'équation (6) aura nécessairement la même propriété, de sorte que la base a est toujours de la forme

$$a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}, \tag{7}$$

où $4\nu + 1$ est un nombre premier.

On voit donc que cette condition nécessaire exclut dès à présent toutes les bases de la forme

$$a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1}, \tag{8}$$

où $4\nu + 3$ est un premier, mais c'est la même chose pour d'autres valeurs de a.

Soit par exemple $a = 17$, on aura $34 = 6^2 - 2$, ce qui est une base de seconde espèce, et l'équation correspondante (6) n'est pas résoluble en positifs entiers.

On voit du reste que

$$A_{4n}(2) = 4B_{2n}^2(2) + 1$$

est toujours une base de première espèce, tandis que

$$2A_{4n}(2) = 4A_{2n}^2(2) - 2$$

est toujours de seconde espèce.

Revenons maintenant à l'équation (6), nous aurons

$$x = A_{2n+1}(2a), \quad q = B_{2n+1}(2a), \tag{9}$$

tandis que la deuxième des équations (3) donnera

$$x = A_{2k}(2), \quad r = \frac{1}{2} B_{2k}(2), \tag{9 bis}$$

donc nous avons démontré le théorème:

II. Soit $4\nu + 1$ un nombre premier, l'égalité

$$x = A_{2n+1}(2a) = A_{2k}(2), \quad a = (4\nu + 1)^{2\varrho+1}, \tag{10}$$

où les indices n et k sont à déterminer convenablement, représente la condition nécessaire et suffisante pour la résolution en positifs entiers de l'équation proposée (1).

Supposons maintenant remplie la condition (10), puis supposons déterminés les indices n et k, la valeur correspondante de y se détermine, en vertu de la dernière des équations (3), par l'expression

$$y = 4qr = 2B_{2k}(2)\, B_{2n+1}(2a). \tag{11}$$

Soit particulièrement $a = 5$, la fraction continue

$$\sqrt{10} = [3, (6)]$$

donnera

$$A_1(10) = A_2(2) = 3; \quad B_1(10) = 1, \; B_2(2) = 2,$$

d'où il résulte

$$x = 3,\ y = 4,\quad 3^4 - 5\cdot 2^4 = 1.$$

Remarquons encore que la proposition I donnera immédiatement cette autre:

III. Soit $4\nu + 3$ un nombre premier, l'équation indéterminée

$$x^2 - 4ay^4 = 1,\quad a = (4\nu+3)^{2\varrho+1}, \tag{12}$$

n'est pas résoluble en positifs entiers, ou, ce qui est la même chose, une expression de la forme

$$B_n(a) = 2p^2 \tag{13}$$

n'est pas admissible.

Remarquons que, dans (12), x est impair, nous aurons

$$x \pm 1 = 2a\alpha^4,\quad x \mp 1 = 2\beta^4,\quad y = \alpha\beta,$$

ce qui donnera

$$\beta^4 - a\alpha^4 = \mp 1, \tag{14}$$

où il faut par conséquent supprimer le signe supérieur qui figure au second membre, parce que a est une base de seconde espèce, et la proposition I montre clairement que l'équation (14), ainsi obtenue, n'est pas résoluble en positifs entiers.

XXV. De la base $2a = 2(2\nu+1)^{2\varrho+1}$.

Dans les recherches de l'article précédent, nous avons appliqué l'équation de Fermat

$$x^2 - 2ay^2 = 1,\quad a = (2\nu+1)^{2\varrho+1}, \tag{1}$$

où $2\nu+1$ est un nombre premier, c'est pourquoi nous nous sommes proposé d'étudier plus amplement une telle

équation, et nous avons tout d'abord à démontrer le théorème:

I. Soit, avec la définition susdite, $2a$ une base de seconde espèce, l'équation indéterminée

$$2q^2 - ap^2 = \mp 1 \tag{2}$$

est résoluble, et il existe de telles solutions p et q de (2) que les nombres $A_1(2a)$ et $B_1(2a)$ se présentent sous la forme

$$A_1(2a) = 4q^2 \pm 1, \quad B_1(2a) = 2pq, \tag{3}$$

et inversement. Soit $A_1(2a)$ de la forme susdite, $2a$ est toujours une base de seconde espèce.

En effet, remarquons que, dans (1), x est toujours impair, nous aurons à regarder ces deux systèmes d'équations indéterminées

$$x \pm 1 = 2ap^2, \quad x \mp 1 = 4q^2, \quad y = 2pq \tag{4}$$

$$x \pm 1 = 4ap^2, \quad x \mp 1 = 2q^2, \quad y = 2pq. \tag{5}$$

Étudions tout d'abord les équations (4), il résulte

$$x = ap^2 + 2q^2, \quad 2q^2 - ap^2 = \mp 1, \quad x = 4q^2 \pm 1. \tag{6}$$

Quant au système (5), on aura

$$x = q^2 + 2ap^2, \quad q^2 - 2ap^2 = \mp 1, \tag{7}$$

mais la seconde de ces équations est impossible. En premier lieu, il faut supprimer la valeur -1, parce que $2a$ est une base de seconde espèce, et nous aurons en outre, en vertu de la première des équations (7),

$$x = A_1(2a) > q,$$

ce qui exclut la valeur $+1$ au second membre de la dernière des équations susdites.

Cela posé, il nous reste seulement le système (4), ce qui entraîne précisément les expressions (3) de $A_1(2a)$ et $B_1(2a)$.

Inversement, soit $A_1(2a)$ de la forme (3), il résulte, en vertu de (1),

$$16q^4 \pm 8q^2 = 2ay^2,$$

de sorte que y est un nombre pair, et l'on aura donc

$$q^2(2q^2 \pm 1) = ay_1^2, \quad y = 2y_1. \tag{8}$$

Or, il est évident que les deux facteurs qui figurent au premier membre de (8) sont premiers entre eux, ce qui entraîne que q ne peut pas être divisible par le nombre premier $2\nu + 1$, parce que le premier membre est, dans ce cas, divisible par une puissance paire de ce premier, le second par une puissance impaire.

Cela posé, y_1 est nécessairement divisible par q, savoir $y_1 = qz$, et l'on aura donc

$$2q^2 \pm 1 = az^2,$$

savoir la seconde des équations (6), de sorte que le système (5) est exclu, et $2a$ est par conséquent une base de seconde espèce.

Il est évident que le théorème I est appliquable à tous les nombres premiers de la forme $4\nu + 3$, mais c'est la même chose pour les nombres premiers de la forme $4\nu + 1$, comme nous l'avons remarqué dans l'article précédent.

Du reste, je me réserve de revenir, dans une autre occasion, au problème que nous venons d'étudier ici.

XXVI. Résolution de l'équation $x^4 - 2(2\nu+1)^{2\varrho+1}y^2 = 1$.

Il est très intéressant, ce me semble, qu'il est possible de résoudre complètement l'équation indéterminée

$$x^4 - 2ay^2 = 1, \quad a = (2\nu+1)^{2\varrho+1}, \tag{1}$$

où $2\nu + 1$ est un nombre premier impair quelconque.

Remarquons tout d'abord que x est impair, il est évident que x^2+1 est de la forme $8\varrho+2$, tandis que x^2-1 est de la forme 8σ; de plus, aucun de ces deux nombres ne peut être un carré.

Cela posé, il est évident que l'équation (1) est équivalente au système

$$(2) \qquad x^2+1=2r^2,\ x^2-1=4as^2,\ y=2rs,$$

où r est par conséquent impair, s pair.

Or, la première des équations (2) donnera

$$(3) \qquad x=A_{2n+1}(2),\ r=B_{2n+1}(2),$$

tandis qu'il résulte, en vertu de la deuxième,

$$(4) \qquad x\mp 1=2a\alpha^2,\ x\mp 1=2\beta^2,\ s=\alpha\beta,$$

donc on aura

$$(4\text{ bis}) \qquad x=2\beta^2\pm 1,\ \beta^2-a\alpha^2=\mp 1,$$

d'où, en vertu des théorèmes I et II de l'article XX,

$$x=1,\ x=7.$$

On voit que la première de ces valeurs est inadmissible, tandis que la seconde donnera $\beta=2$, de sorte qu'il résulte, en vertu de la première des équations (4),

$$a\alpha^2=3,\ a=3,\ \alpha=1,$$

ce qui donnera

$$s=2,\ r=5,\ y=20,$$

et nous avons donc démontré le théorème curieux:

I. Soit $2\nu+1$ un nombre premier, l'équation indéterminée

$$(5) \qquad x^4-2ay^2=1,\ a=(2\nu+1)^{2\varrho+1},\ \varrho\geqq 0,$$

n'est jamais résoluble en positifs entiers, à moins que

(5 bis) $$\varrho = 0, \quad \nu = 1, \quad 2\nu + 1 = 3;$$

dans ce cas on aura la seule solution possible

(6) $$x = 7, \quad y = 20.$$

On voit que ce théorème représente une généralisation très étendue du théorème XII de l'article XXII; du reste, il conduira immédiatement à ces deux autres théorèmes:

II. Soit $2\nu + 1$ un nombre premier, une équation de la forme

(7) $$B_{2n}(2a) = p^2, \quad a = (2\nu + 1)^{2\varrho+1}$$

n'est jamais possible.

En effet, dans l'équation de Fermat

(8) $$x^2 - 2ay^2 = \pm 1,$$

dont il s'agit ici, x est toujours un nombre impair; c'est-à-dire que l'équation

$$2A_n B_n = p^2,$$

équivalente à (7), donnera

$$A_n = \alpha^2, \quad B_n = 2\beta^2, \quad p = \alpha\beta,$$

de sorte que nous aurons

(9) $$\alpha^4 - 2a(2\beta^2)^2 = \pm 1.$$

Or, $\alpha^4 + 1$ étant de la forme $8\sigma + 2$, l'équation (9) est de la forme (5), de sorte qu'il résulte, en vertu du théorème I,

$$a = 3, \quad \alpha = 7, \quad 2\beta^2 = 20,$$

ce qui est impossible.

III. Soit, dans (8), ν un nombre impair, une équation de la forme

$$B_{2n}(2a) = 2p^2, \quad a = (4\nu + 3)^{2\varrho+1} \tag{10}$$

n'est jamais possible.

On aura, dans ce cas, en vertu de (10),

$$A_n = \alpha^2, \quad B_n = \beta^2, \quad p = \alpha\beta,$$

ce qui donnera

$$\alpha^4 - 2a\beta^4 = 1,$$

équation qui est, en vertu du théorème I, impossible.

CHAPITRE VII

D'autres bases spéciales.

XXVII. L'équation d'Archimède.

Il est évident que le nombre $3 = 1^2 + 2$ est la plus simple des bases étudiées dans l'article XIV. Posons

$$A_n = \Phi_{2n}(1), \qquad B_n = \Psi_{2n}(1)$$
$$a_n = \Phi_{2n+1}(1), \quad b_n = \Psi_{2n+1}(1),$$

les solutions complètes des deux équations indéterminées

(1) $$x^2 - 3y^2 = 1$$

(2) $$3v^2 = u^2 + 2$$

deviennent

(1 bis) $$x = A_n, \quad y = B_n$$

(2 bis) $$u = a_n, \quad v = b_n.$$

Appliquons maintenant la fraction continue

$$\sqrt{3} = [1, (1, 2)],$$

les A_n et les B_n sont les numérateurs, respectivement les dénominateurs des réduites aux indices impairs, en commençant par l'indice 0, savoir

$$\frac{2}{1}, \quad \frac{7}{4}, \quad \frac{26}{15}, \quad \frac{97}{56}, \quad \frac{362}{209}, \quad \cdots,$$

tandis que les a_n et les b_n sont les numérateurs, respectivement les dénominateurs des réduites aux indices pairs, savoir

$$\frac{1}{1}, \frac{5}{3}, \frac{19}{11}, \frac{71}{41}, \frac{265}{153}, \ldots,$$

Il semble que déjà ARCHIMÈDE [1] a connu une méthode pour la détermination successive des solutions de (1); c'est pourquoi nous rattachons à l'équation susdite le nom du plus grand géomètre de l'Antiquité.

Introduisons maintenant, dans les formules de l'article XIV, la valeur $\alpha = 1$, nous aurons une suite de relations entre les nombres A_n et B_n, a_n et b_n. Or, nous nous bornerons à indiquer ici les plus intéressantes de ces formules nombreuses, savoir

$$A_{2n} = 6B_n^2 + 1, \quad A_{2n+1} = a_{2n+1}^2 + 1 \tag{3}$$

$$B_{2n} = 2A_nB_n, \quad B_{2n+1} = a_{n+1}b_{n+1} \tag{4}$$

$$2B_n^2 + 1 = b_nb_{n+1}, \quad b_n^2 - 1 = 2B_nB_{n-1} \tag{5}$$

$$2B_{2n} = b_{n+1}^2 - b_n^2, \quad B_{2n+1} = B_{n+1}^2 - B_n^2 \tag{6}$$

$$b_{2n+1} = b_{n+1}^2 + 2B_n^2. \tag{7}$$

La formule (7) est bien curieuse, parce que b_{2n+1} est diviseur des deux nombres

$$2B_{2n}^2 + 1, \quad a_{2n+1}^2 + 2$$

qui sont de la forme $x^2 + 2y^2$, mais un des carrés est réduit à un.

Remarquons encore que la première des formules (5) donnera, en vertu de (1) et (3),

$$2A_n^2 + 1 = 3b_nb_{n+1}, \tag{8}$$

formule qui nous permet de démontrer la proposition:

I. L'équation indéterminée

$$3x^2 + 2y^2 = 6xy - 1 \tag{9}$$

[1] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. 14 (1882), p. 133.

admet une infinité de solutions en positifs entiers, savoir

$$y = A_n, \quad x = \begin{cases} b_n \\ b_{n+1}. \end{cases} \tag{9 bis}$$

On aura, en effet,

$$x = y \pm \sqrt{\frac{y^2 - 1}{3}},$$

savoir

$$y = A_n, \quad x = A_n \pm B_n = \begin{cases} b_{n+1} \\ b_n. \end{cases}$$

Introduisons ensuite, dans (9), les valeurs susdites, puis soustrayons les deux équations ainsi obtenues, il résulte

$$3\,b_n(2\,A_n - b_n) = 2\,A_n^2 + 1 = 3\,b_{n+1}(2\,A_n - b_{n+1}),$$

et nous aurons donc

$$2\,A_n = b_n + b_{n+1}. \tag{10}$$

Remarquons encore que les quatre nombres A_n et B_n, a_n et b_n se déterminent tous à l'aide de la même formule récursive, savoir

$$\alpha_n = 4\,\alpha_{n-1} - \alpha_{n-2} \tag{11}$$

et que les formules récursives de Lagrange

$$\begin{cases} A_n = 2\,A_{n-1} + 3\,B_{n-1} \\ B_n = 2\,B_{n-1} + A_{n-1} \end{cases} \tag{12}$$

donnent

$$\begin{cases} 2\,B_n - A_n = B_{n-1} \\ 2\,A_n - 3\,B_n = A_{n-1} \end{cases} \tag{12 bis}$$

de sorte que nous aurons toujours, pour $n > 1$,

$$2\,B_n > A_n > \frac{3}{2} B_n. \tag{13}$$

Quant à la base 3, le nombre premier 3 est du rang 3, tandis que 7 est du rang 4, de sorte que les nombres A_{4n+2} et B_{4n} représentent l'ensemble des nombres A_m et B_m qui

sont divisibles par 7. Mais, y a-t-il d'autres solutions de l'équation

$$A_{4n+2} = 7p^2 \tag{14}$$

que $A_2 = 7$? Problème qui est d'un certain intérêt, nous le verrons dans ce qui suit.

Étudions maintenant les nombres A_n, la proposition I de l'article XXIV donnera immédiatement cette autre:

II. Aucun des nombres A_n ne peut être un carré; car l'équation indéterminée

$$x^4 - 3y^2 = 1 \tag{15}$$

n'est pas résoluble en positifs entiers.

De plus, nous avons à démontrer le théorème:

III. Le nombre $A_1 = 2$ représente la seule solution possible de l'équation

$$A_n = 2p^2; \tag{16}$$

c'est-à-dire que l'équation indéterminée

$$4x^4 - 3y^2 = 1 \tag{27}$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

$$x = y = 1.$$

Remarquons tout d'abord que y est impair, de sorte que $3y^2 + 1$ est un nombre de la forme $8\sigma + 4$, il est évident que x est aussi un nombre impair, de sorte que $2x^2 + 1$ est de la forme $8\sigma + 3$, tandis que $2x^2 - 1$ est de la forme $8\sigma + 1$.

Cela posé, il résulte, en vertu de (17),

$$2x^2 + 1 = 3u^2, \quad 2x^2 - 1 = v^2, \quad y = uv, \tag{18}$$

car $2x^2 + 1$ et $2x^2 - 1$ sont premiers entre eux, et l'on aura, en vertu de (18),

(18 bis) $\qquad 4x^2 = 3u^2 + v^2, \quad 2 = 3u^2 - v^2,$

ce qui donnera

(19) $\qquad 2x \pm v = 3p^2, \quad 2x \mp v = q^2, \quad u = pq,$

parce que $2x$ et v sont, en vertu de la dernière des équations (18), premiers entre eux.

Introduisons ensuite, dans la seconde des formules (18 bis), les valeurs

$$u = pq, \quad v = \frac{3p^2 - q^2}{2},$$

tirées de (19), il résulte

$$2 = 3p^2q^2 - \left(\frac{3p^2 - p^2}{2}\right),$$

ou, ce qui est la même chose,

$$8 = 12p^2q^2 - (3p^2 - q^2)^2 = 18p^2q^2 - 9p^4 - q^4,$$

savoir

$$8 = 8q^4 - 9(p^2 - q^2)^2,$$

de sorte que nous aurons finalement

$$q^4 - 2\left(\frac{3}{4}(p^2 - q^2)\right)^2 = 1,$$

équation qui n'admet que la seule solution en nombres entiers $p = q = 1$, ce qui donnera $u = v = x = y = 1$.

On voit, que les deux premières des formules (18) donnent, comme corollaire, la proposition:

IV. L'équation

(20) $\qquad a_n = A_{2\nu+1}(2)$

n'admet qu'une seule solution, savoir

(20 bis) $\qquad n = 1, \quad \nu = 0, \quad a_1 = A_1(2) = 1.$

Quant aux nombres B_m, il est facile de démontrer des théorèmes analogues aux précédents, savoir:

V. Le nombre $B_2 = 4$ représente la seule solution possible de l'équation

(21) $$B_{2n} = p^2;$$

c'est-à-dire que l'équation indéterminée

(21 bis) $$x^2 - 48y^4 = 1$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

$$x = 7, \quad y = 1.$$

En effet, il résulte, en vertu de (21),

$$2A_nB_n = p^2.$$

Or, A_n n'étant jamais un carré, $2A_n$ aura nécessairement cette propriété, ce qui n'est possible que pour $n = 1$, savoir $B_2 = 4$.

Mais j'ignore, si l'equation

(22) $$B_{2n+1} = p^2,$$

supplémentaire à (21), admet d'autres solutions que $B_1 = 1$.

VI. Aucun des nombres B_n ne peut être le double d'un carré, car l'équation indéterminée

(23) $$x^2 - 12y^4 = 1$$

n'est pas résoluble en positifs entiers.

Remarquons que les B_{2n+1} sont tous impairs, il nous reste seulement à étudier l'équation

$$B_{2n} = 2A_nB_n = 2p^2,$$

ce qui exige que A_n et B_n soient tous deux des carrés, ce qui est impossible.

Quant aux nombres B_n, nous avons encore à démontrer ici un théorème qui nous sera utile dans l'article qui suit, savoir:

VII. Le nombre $B_1 = 1$ représente la seule solution de l'équation

(24) $$B_{2n+1} = 2p^2 - 1.$$

En effet, soit, dans l'équation

$$x^2 - 3y^2 = 1,$$

y un nombre impair, x est pair et se présente sous la forme $x = 6q \pm 2$, ce qui donnera, en vertu de (24),

$$(4q \pm 1)^2 = (2p^2 - 1)^2 + 4q^2,$$

de sorte que nous aurons

$$4q \pm 1 = \alpha^2 + \beta^2, \quad 2p^2 - 1 = \alpha^2 - \beta^2, \quad q = \alpha\beta,$$

où α et β sont premiers entre eux et de parité différente.

Cela posé, la première et la dernière de ces équations donnent

$$(\alpha - 2\beta)^2 - 3\beta^2 = \pm 1,$$

de sorte qu'il faut supprimer, dans l'expression $x = 6q \pm 2$, le signe inférieur, donc on aura

$$\beta = B_\nu, \quad \alpha - 2\beta = \pm A_\nu, \quad \alpha = 2B_\nu \pm A_\nu,$$

ce qui donnera

$$2p^2 - 1 = 3B_\nu^2 + A_\nu^2 \pm 4A_\nu B_\nu = 2A_\nu^2 \pm 4A_\nu B_\nu - 1,$$

savoir

(25) $$p^2 = A_\nu(A_\nu + 2B_\nu),$$

car $A_\nu - 2B_\nu$ est, en vertu des inégalités (13), un nombre négatif.

Soit maintenant, dans (25), ν un nombre pair, A_ν est de la forme $4\sigma + 2$, parce que le nombre 2 est du rang 2; c'est-à-dire que 2 est le plus grand commun diviseur de A_ν et de $A_\nu + 2B_\nu$, de sorte que nous aurons

$$A_\nu = 2r^2, \quad A_\nu + 2B_\nu = 2s^2, \quad p = 2rs.$$

Or, la première de ces équations n'est, en vertu du théorème III, possible que pour $\nu = r = 1$, ce qui donnera

$$A_\nu + 2B_\nu = 4 = 2s^2,$$

supposition qui n'est pas admissible.

Soit donc ν un nombre pair, A_ν est impair, et les deux facteurs qui figurent au second membre de (25) sont premiers entre eux, de sorte que nous aurons

$$A_\nu = r^2, \quad A_\nu + 2B_\nu = s^2, \quad p = rs,$$

ce qui n'est possible pour aucune valeur positive de ν, de sorte qu'il ne nous reste que la solution triviale $\nu = 0$, savoir $r = s = p = 1$.

XXVIII. Applications diverses.

Le dernier résultat que nous venons d'obtenir, dans l'article précédent, nous permet de démontrer la proposition curieuse:

I. L'équation indéterminée

(1) $$x^3 + 1 = y^2$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(2) $$x = 2, \quad y = 3.$$

En effet, remarquons tout d'abord que les deux nombres $x + 1$ et $x^2 - x + 1$ sont ou premiers entre eux ou ils ont le plus grand commun diviseur 3. Or $x^2 - x + 1$ n'étant jamais un carré, il résulte donc, en vertu de (1),

(3) $$x + 1 = 3p^2, \quad x^2 - x + 1 = 3q^2, \quad y = 3pq,$$

où p et q sont premiers entre eux, et la deuxième de ces formules se présente sous la forme

$$(2x - 1)^2 + 3 = 3(2q)^2,$$

ce qui donnera, en vertu de la première des formules susdites,

(4) $$(2q)^2 - 3(2p^2 - 1)^2 = 1.$$

Cela posé, il résulte, en vertu du théorème VII de l'article précédent, que l'équation (4) n'est possible que pour $p = q = 1$, ce qui donnera précisément la solution (2).

Quant au théorème que nous venons de démontrer, remarquons, en passant, que Catalan[1] a énoncé, sans démonstration, le théorème général:

Deux nombres entiers consécutifs, autres que 8 et 9, ne peuvent être des puissances exactes.

C'est-à-dire que l'équation indéterminée

$$x^m = y^n + 1 \tag{5}$$

n'est résoluble en positifs entiers que pour $x = 3$, $y = 2$, $m = 2$, $n = 3$, ce qui est précisément notre équation (1).

Le Besgue[2] a démontré l'impossibilité de l'équation (5) pour $n = 2$, mais il dit que le théorème général est difficile à démontrer. Plus tard, Gerono[3] a démontré l'impossibilité de l'équation (5), dans le cas où y est un nombre premier.

Quant à notre théorème I, je ne me rappelle pas l'avoir vu complètement démontré, dans la littérature qui mentionne, plus ou moins légèrement, l'équation (1), littérature de laquelle nous citons, outre un auteur anonyme[4], MM. Gerono[5], Meyl[6] et Moret-Blanc[7].

Écrivons maintenant sous la forme

$$x^3 = (y + 1)(y - 1)$$

l'équation (1), puis remarquons que l'hypothèse

[1] Nouvelles Annales t. 1, p. 520; 1842.
[2] Ibid. t. 9, p. 178—181; 1850.
[3] Ibid. (2) t. 9, p. 469—471; 1870.
[4] Ibid. (2) t. 9, p. 204—206; 1870.
[5] Ibid. (2) t. 9, p. 452; 1870.
[6] Ibid. (2) t. 15, p. 545; 1876.
[7] Ibid. (2) t. 15, p. 44—46; 1876.

$$y + 1 = p^3, \quad y - 1 = q^3$$

est inadmissible, nous aurons nécessairement

$$y \pm 1 = 2p^3, \quad y \mp 1 = 4q^3, \quad x = 2pq,$$

ce qui donnera

(6) $$p^3 - 2q^3 = \pm 1.$$

Or, cette équation indéterminée étant équivalente à l'équation (1), elle n'admet que la seule solution en positifs entiers $x = y = 1$, qui correspond au signe inférieur au second membre.

Il est très singulier, ce me semble, qu'aucun des auteurs susdits n'ait remarqué que la résolution de l'équation (6), communiquée par Legendre[1], entraîne celle de l'équation (1).

Dans le problème I de l'article XXII, nous avons déterminé les valeurs de n, pour lesquelles la somme des n premiers nombres devient un carré. Or, la proposition I nous permet de résoudre un problème analogue concernant la somme des n premiers nombres carrés, c'est-à-dire de démontrer la proposition:

II. L'équation indéterminée

(7) $$1^2 + 2^2 + 3^2 + \ldots + x^2 = y^3,$$

ou, ce qui est la même chose,

(7 bis) $$x(x+1)(2x+1) = 6y^3,$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(8) $$x = y = 1.$$

A cet effet, remarquons que les deux nombres

$$x(x+1), \quad 2x+1$$

[1] Théorie des Nombres, t. II, p. 13; 3e édition; Paris 1830.

sont premiers entre eux, puis remarquons que le premier de ces nombres ne peut pas être une puissance, plus élevée que la première, d'un positif entier, il est évident que l'équation (7) conduira à ces deux systèmes d'équations indéterminées simultaneés

$$(9) \qquad x(x+1) = 2t^3, \quad 2x+1 = 3u^3, \quad y = tu$$

$$(10) \qquad x(x+1) = 6t^3, \quad 2x+1 = u^3, \quad y = tu.$$

Or, la première des équations (9) se présentant sous la forme

$$(2x+1)^2 = (2t)^3 + 1,$$

savoir l'équation (1), on aura $x = t = u = y = 1$, ce qui est précisément la solution (8).

Quant aux équations (10), on aura

$$(2x+1)^2 = u^6 = 24t^3 + 1,$$

ou, ce qui est la même chose,

$$(11) \qquad (u^2-1)(u^4+u^2+1) = 24t^3,$$

et il résulte donc, conformément aux remarques faites relativement aux équations (1) et (3), des expressions de la forme

$$(11 \text{ bis}) \qquad u^2-1 = 3^\alpha(2p)^3, \quad u^4+u^2+1 = 3^\beta q^3.$$

Cela posé, je dis que l'on aura nécessairement $\beta = 1$. En effet, les équations (11 bis) donnent immédiatement

$$3u^2 = 3^\beta q^3 - 3^{2\alpha}(2p)^6,$$

ce qui exige $\beta = 1$, parce que u n'est pas divisible par 3. Posons donc, dans (11 bis), $\beta = 1$, il résulte, en vertu de (11),

$$3^\alpha p^3 q^3 = t^3,$$

c'est-à-dire que α est divisible par 3, de sorte que la première des équations (11 bis) se présente sous la forme

$$u^2-1 = (6p)^3,$$

équation qui n'est pas résoluble en positifs entiers.

Quant aux premiers membres des formules (7), il est facile de démontrer cette autre proposition:

III. La somme des n premiers nombres carrés ne peut jamais être le double d'un carré.

Conformément aux remarques faites relativement à l'équation (7 bis), l'équation indéterminée dont il s'agit ici, savoir

$$x(x+1)(2x+1) = 12y^2 \tag{12}$$

conduira à ces autres

$$x(x+1) = 12z^2, \quad 2x+1 = u^2, \quad y = zu,$$

et les deux premières de ces équations donnent l'équation d'Archimède

$$u^4 - 3(4z)^2 = 1, \tag{13}$$

qui n'est pas résoluble en positifs entiers.

Remarquons, en passant, que cette autre équation

$$x(x+1)(2x+1) = 18y^2 \tag{14}$$

a la même propriété que (12), celle de ne pas être résoluble en positifs entiers, parce qu'elle entraîne nécessairement que $2x+1$ soit un carré, de sorte que nous aurons une équation de la forme

$$p^4 - (2q)^2 = 1.$$

équation qui n'est pas résoluble en positifs entiers.

Cela posé, il est curieux, ce me semble, que l'équation indéterminée

$$1^4 + 2^4 + 3^4 + \ldots + x^4 = 2y^2, \tag{15}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$x(x+1)(2x+1)(3x^2+3x-1) = 60y^2 \tag{15 bis}$$

soit résoluble en positifs entiers.

En effet, remarquons que les deux nombres

$$x(x+1)(2x+1),\quad 3x(x+1)-1$$

sont premiers entre eux, à moins que

$$2x+1,\quad 3x(x+1)-1$$

n'aient le plus grand commun diviseur 7, puis remarquons qu'une équation de la forme

$$3x(x+1)-1 = ap^2$$

n'est possible que pour $a = 3\mu - 1$, l'équation (15 bis) conduira à celles-ci

$$(16)\quad \begin{cases} x(x+1) = 12r^2, & 2x+1 = 7q^2 \\ 3x(x+1)-1 = 35p^2, & y = 7pqr. \end{cases}$$

Or, les deux premières de ces équations donnent

$$(17)\qquad 49q^4 - 48r^2 = 1,$$

de sorte que le problème qui nous occupe ici se rattache à l'équation

$$A_{4n+1}(3) = 7q^2,$$

savoir l'équation (14) de l'article précédent.

Il est évident que l'équation (17) a la solution $q = r = 1$, ce qui donnera $x = 3$, $p = 7$, $y = 49$, et l'on aura donc

$$1^4 + 2^4 + 3^4 = 2 \cdot 7^2,$$

mais y a-t-il d'autres solutions de l'équation (15)?

XXIX. De la base $a = 6$.

Nous avons encore à étudier la base $6 = 2^2 + 2$; posons

$$A_n = \Phi_{2n}(2), \qquad B_n = \Psi_{2n}(2)$$
$$a_n = \frac{1}{2}\Phi_{2n+1}(2), \quad b_n = \Psi_{2n+1}(2),$$

les valeurs

$$x = A_n, \quad y = B_n$$
$$u = a_n, \quad v = b_n$$

représentent l'ensemble des positifs entiers qui satisfont aux équations

(1) $$x^2 - 6y^2 = 1$$

(2) $$3v^2 = 2u^2 + 1.$$

De plus, il est évident que les A_n et les B_n sont les numérateurs respectivement les dénominateurs des réduites aux indices impairs, en commençant par l'indice 0, de la fraction continue

$$\sqrt{6} = [2, (2, 4)],$$

savoir

$$\frac{5}{2}, \frac{49}{20}, \frac{485}{198}, \frac{4801}{1960}, \ldots,$$

tandis que les a_n et les b_n sont la moitié des numérateurs, respectivemeut les dénominateurs des autres réduites, savoir

$$\frac{1}{1}, \frac{11}{9}, \frac{109}{89}, \frac{1079}{881}, \ldots.$$

Introduisons, dans l'article XIV, $\alpha = 2$, nous aurons une suite de relations concernant les nombres que nous venons d'introduire ici, formules parmi lesquelles nous nous bornerons à citer celles-ci

(3) $$A_{2n} = 12B_n^2 + 1, \quad A_{2n+1} = 4a_{n+1}^2 + 1$$

(4) $$B_{2n} = 2A_nB_n, \qquad B_{2n+1} = 2a_{n+1}b_{n+1}$$

(5) $$4B_{2n} = b_{n+1}^2 - b_n^2, \quad 2b_{2n+1} = B_{n+1}^2 - B_n^2$$

(6) $$2B_n^2 + 1 = b_nb_{n+1}, \qquad b_n^2 - 1 = 2B_nB_{n-1}$$

(7) $$b_{2n+1} = b_{n+1}^2 + 2B_n^2.$$

De plus, les quatre nombres A_n et B_n, a_n et b_n se déterminent par la même formule récursive, savoir

$$a_n = 10\,a_{n-1} - a_{n-2}. \tag{8}$$

Remarquons encore que la base 6 est de la forme $2 \cdot 3$, il résulte, en vertu du théorème I de l'article XXVI,

I. Le nombre $A_2 = 49$ représente la seule solution possible de l'équation

$$A_n = p^2; \tag{9}$$

c'est-à-dire que l'équation indéterminée

$$x^4 - 6y^2 = 1 \tag{10}$$

n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

$$x = 7, \quad y = 20. \tag{11}$$

Remarquons, en passant, que l'équation (14) de l'article XX donnera la proposition curieuse:

II. L'équation indéterminée

$$x^4 - (x-1)y^2 = 1 \tag{12}$$

admet, abstraction faite du cas trivial $x = 1$, précisément la même solution en positifs entiers que l'équation (10).

De plus, le théorème II de l'article XXV donnera:

III. Une équation de la forme

$$A_{2n+1} = 2p^2 \pm 1 \tag{13}$$

est impossible.

Appliquons ensuite la dernière des formules (3), il résulte de même:

IV. Une équation de la forme

$$B_{2\nu}(2) = a_n \tag{14}$$

est impossible quels que soient les indices ν et n.

Quant aux nombres B_m, il est évident que B_{2n+1}, étant de la forme $4\varrho + 2$, ne peut jamais être un carré, de sorte qu'il résulte, en vertu du théorème II de l'article XXVI:

V. Le nombre B_n ne peut jamais être un carré, donc l'équation indéterminée

$$x^2 - 6y^4 = 1 \tag{15}$$

n'est pas résoluble en positifs entiers.

De plus, le théorème III de l'article XXVI donnera:

VI. Le nombre B_{2n} ne peut jamais être le double d'un carré, donc l'équation indéterminée

$$x^2 - 96y^4 = 1 \tag{16}$$

n'est pas résoluble en positifs entiers.

La valeur $A_2 = 49$ montre que les A_{4n+2} et les B_{4n} sont tous divisibles par 49, tandis qu'aucun autre des nombres A_m et B_m n'est divisible par 7.

Quant aux nombres A_{4n+2}, on aura:

VII. Le nombre $A_2 = 49$ représente la seule solution possible de l'équation

$$A_{4n+2} = 49p^2, \tag{17}$$

tandis qu'une équation de la forme

$$A_{4n+2} = 7p^2 \tag{17 bis}$$

est impossible.

Remarquons que le second membre de (17) est un carré, il ne nous reste, en vertu du théorème I, que l'équation (17 bis), ou, ce qui est la même chose,

$$49p^4 - 24y^2 = 1. \tag{18}$$

Or, $7p^2 + 1$ n'étant jamais divisible par 3, et $7p^2 - 1$ étant de la forme $4\sigma + 2$, on aura, en vertu de (18),

$$7p^2 + 1 = 4u^2, \quad 7p^2 - 1 = 6t^2, \quad y = tu,$$

savoir

$$1 = 2u^2 - 3t^2,$$

ce qui est impossible, parce que le second membre est de la forme $3\sigma + 2$.

Il nous reste encore à démontrer que l'équation

(19) $$B_{2n+1}(6) = 2p^2$$

se rattache à celle-ci

(20) $$B_{2\nu+2}(3) = k^2.$$

En effet, introduisons, dans l'équation (1), $y = 2p^2$, il résulte ces deux systèmes d'équations indéterminées simultanées

(21) $$x \pm 1 = 12r^4, \quad x \mp 1 = 2s^4, \quad p = rs$$

(21 bis) $$x \pm 1 = 6r^4, \quad x \mp 1 = 4s^4, \quad p = rs.$$

Or, le système (21) n'est pas admissible, parce qu'il donne

$$s^4 - 6r^4 = \pm 1$$

équation qui n'admet aucune solution en positifs entiers.

Quant aux équations (21 bis), elle donnent

$$3r^4 - 2s^4 = \pm 1,$$

et il faut donc supprimer la valeur -1 au second membre; c'est-à-dire qu'il existe, l'équation (19) supposée possible, un indice ν tel que

(22) $$a_{\nu+1}(3) = s^2, \quad b_{\nu+1}(3) = r^2,$$

ce qui conduira précisément à une équation de la forme (20), où $k = rs = p$, de sorte que nous aurons

(23) $$B_{2n+1}(6) = 2B_{2\nu+1}(3).$$

Cela posé, il est bien curieux que l'équation plus générale

(24) $$B_n = pq^2,$$

où p est un nombre prémier impair, conduise aussi à l'équation (20).

Remarquons tout d'abord que, B_n étant un nombre pair, q est pair aussi, et il s'agit donc de l'équation indéterminée

$$(25) \qquad (x+1)(x-1) = 96p^2q^4,$$

ce qui donnera ces quatre systèmes d'équations indéterminées simultanées

$$\begin{aligned}
&(a) \quad x \pm 1 = 2p^2r^4, \quad x \mp 1 = 48s^4, \quad q = rs\\
&(b) \quad x \pm 1 = 6p^2r^4, \quad x \mp 1 = 16s^4, \quad q = rs\\
&(c) \quad x \pm 1 = 2r^4, \quad x \mp 1 = 48p^2s^4, \quad q = rs\\
&(d) \quad x \pm 1 = 6r^4, \quad x \mp 1 = 16p^2s^4, \quad q = rs.
\end{aligned}$$

Or, le système (a) donnera, après la suppression de la valeur inadmissible -1,

$$1 = p^2r^4 - 24s^4,$$

ce qui est précisément une équation de la forme (1), et l'on aura donc

$$(26) \qquad A_\nu = pr^2, \quad B_\nu = 2s^2,$$

où ν doit nécessairement être un nombre impair, ce qui est une conséquence directe du théorème VI; c'est-à-dire que la dernière des équations (26) est précisément de la forme (19).

Quant au système (b), il résulte

$$1 = 3(pr^2)^2 - 2(2s^2)^2,$$

ce qui est impossible, parce que les $a_\nu(3)$ sont tous impairs. On voit que le système (c) donnera

$$r^4 - 6(2ps^2)^2 = 1,$$

savoir, en vertu du théorème VII, $r = 7$, $ps^2 = 10$, ce qui est impossible, tandis que l'on aura, en vertu du système (d), l'équation impossible

$$1 = 3r^4 - 2(2ps^2)^2.$$

Cela posé, il nous reste seulement le système (a), savoir les équations (26), où r est impair; de plus, il résulte, en vertu de (24) et (26),

$$B_n = 4pr^2s^2 = B_{2r},$$

ce qui donnera la proposition curieuse:

VIII. Une équation de la forme (24) est impossible, à moins que n ne soit de la forme $4\nu + 2$ et qu'il n'existe un indice ϱ tel que

(27) $$B_{2\nu+1}(6) = 2B_{2\varrho+1}(3),$$

où $B_{2\varrho+1}(3)$ est un carré.

On voit que la valeur

$$B_2(6) = 5 \cdot 2^2$$

provient de (26), pour $p = 5$, $r = s = 1$, ce qui donnera

$$B_1(6) = 2B_1(3) = 2.$$

XXX. Problème de Lucas.

Édouard Lucas, dans un livre publié en 1873[1], a énoncé, sans démonstration, le théorème intéressant:

I. L'équation indéterminée

(1) $$1^2 + 2^2 + 3^2 + \ldots + x^2 = y^2,$$

ou, ce qui est la même chose,

(1 bis) $$x(x+1)(2x+1) = 6y^2$$

a seulement deux solutions en positifs entiers, savoir

[1] Recherches sur l'Analyse indéterminée et l'Arithmétique de Diophante; Moulins 1873. Citation de Lucas, dans les Nouvelles Annales (2) t. 18, p. 74—77; 1879.

(2) $$x = y = 1;\ x = 24,\ y = 70.$$

Après l'essai maladroit qu'a fait Moret Blanc[1] de démontrer le théorème susdit, Lucas[2] a cherché lui-même à établir une démonstration, en étudiant les neuf systèmes possibles de la forme

$$x = \alpha_1 t^2,\ x+1 = \alpha_2 u^2,\ 2x+1 = \alpha_3 v^2$$
$$\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 = 6,\ tuv = y,$$

provenus de l'équation (1 bis).

Or, sa résolution du système

$$x = 6t^2,\ x+1 = u^2,\ 2x+1 = v^2$$

est incomplète, comme nous l'avons déjà remarqué dans l'article XXIV, où nous avons aussi démontré que cette insuffisance est sans influence sur le résultat final. Mais c'est une chose très grave que Lucas se contente d'une remarque futile concernant le système

(3) $$x = t^2,\ x+1 = 2u^2,\ 2x+1 = 3v^2,$$

afin d'établir que ce système n'admet qu'une seule solution en positifs entiers, savoir

(3 bis) $$x = t = u = v = 1.$$

En effet, la résolution du système (3) représente toute la difficulté du problème proposée.

Gerono[3] a essayé de combler cette lacune du développement de Lucas, mais sa démonstration est fondée sur »le remarquable théorème« démontré par M. E. de Jonquières, et par conséquent elle est sans valeur.

[1] Nouvelles Annales (2) t. 15, p. 46—48; 1876.
[2] Ibid. (2) t. 16, p. 429—432; 1877.
[3] Ibid. (2) t. 17, p. 381—382; 1878.

Plus tard, le P. Th. Pepin[1] S. J. a étudié l'équation indéterminée (1), »deren Lösung ebenfalls vervollständigt wird«[2], mais j'ignore et les résultats et la méthode de ce géomètre distingué.

Quant au problème de Lucas, savoir les équations (1), il résulte, conformément aux remarques faites concernant l'équation (7) de l'article XXVIII, ces deux systèmes d'équations indéterminées simultanées

(a) $\qquad x(x+1) = 6y^2, \quad 2x+1 = u^2, \quad y = tu$

(b) $\qquad x(x+1) = 2t^2, \quad 2x+1 = 3u^2, \quad y = tu.$

Quant au système (a), on aura

$$u^4 - 24t^2 = 1,$$

savoir $u = 7$, $t = 10$, ce qui donnera $x = 24$, $y = 70$, savoir la seconde des solutions (2).

Étudions ensuite le système (b), il résulte

$$9u^4 - 8t^2 = 1, \tag{4}$$

ce qui donnera la proposition curieuse:

II. Le postulat de Lucas exige que l'équation

$$A_{4n+2}(2) = 3p^2 \tag{5}$$

n'ait que la seule solution

$$A_2(2) = 3, \tag{5 bis}$$

ce qui est certainement le cas, pourvu que le postulat de M. E. de Jonquières soit vrai.

[1] Atti della Accademia Pontificia dei Nuovi Lincei, t. 35, p. 281—302; 1879.

[2] Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik, t. (11), 1879, p. 135. Le Jahrbuch, t. 10 (1878), p. 145 indique faussement que Lucas ait démontré le résultat (3 bis).

En effet, supposons que l'équation (4) n'ait que la seule solution $u = t = 1$, nous aurons $x = y = 1$, savoir la première des solutions (2).

Remarquons, en passant, que la démonstration exacte du postulat de Lucas n'entraîne pas le postulat de M. E. de Jonquières, comme le montre clairement la démonstration du théorème IV de l'article XIX.

Or, il est très curieux, ce me semble, que les résultats indiqués, supposés vrais, permettent de résoudre complètement cette autre équation indéterminée

$$1^4 + 2^4 + 3^4 + \ldots + x^4 = y^2, \tag{6}$$

ou, ce qui est la même chose,

$$x(x+1)(2x+1)(3x^2+3x-1) = 30y^2. \tag{6 bis}$$

En effet, l'équation (6 bis) donne, en vertu des remarques faites relativement à l'équation (15 bis) de l'article XXVIII, ces trois systèmes d'équations indéterminées

(a) $x(x+1)(2x+1) = 6z^2$, $3x^2+3x-1 = 5u^2$, $y = zuv$

(b) $x(x+1) = 6t^2$, $2x+1 = 7u^2$, $3x^2+3x-1 = 35v^2$, $y = 7zuv$

(c) $x(x+1) = 2t^2$, $2x+1 = 21u^2$, $3x^2+3x-1 = 35v^2$, $y = 7zuv$.

Quant aux équations (a), on aura $x = z = u = y = 1$, tandis que les valeurs $x = 24$, $y = 70$ sont inadmissibles, parce que $3x(x+1)$ est multiple de 5.

Étudions maintenant le système (b), les deux premières équations donnent

$$(2x+1)^2 - 24t^2 = 1, \quad 2x+1 = 7u^2,$$

et il résulte du théorème VII de l'article précédent que ces équations ne sont pas résolubles en positifs entiers.

Enfin, les équations (c) donnent

$$(2x+1)^2 - 2(2t)^2 = 1, \quad 2x+1 = 21u^2,$$

ce qui est impossible, parce que $A_{2\nu}(2)$ ne peut pas être multiple de 7.

Cela posé, nous venons de démontrer la proposition curieuse:

III. Supposons vrai le postulat de Lucas, l'équation indéterminée (6) n'admet que la solution triviale $x = y = 1$.

CHAPITRE VIII

Des bases de première espèce.

XXXI. La base a et les nombres $\omega_{\mu-1}$ et $p_{\mu-1}$.

Soit a une base quelconque de première espèce, l'équation

$$A_{2n+1}^2 + 1 = a B_{2n+1}^2 \tag{1}$$

montre clairement que a et B_{2n+1} sont tous deux une somme de deux carrés, savoir

$$a = p^2 + q^2 \tag{2}$$

$$B_{2n+1} = x^2 + y^2 \tag{3}$$

Or, le premier membre de (1) étant ou impair ou de la forme $4\sigma + 2$, il est évident que B_{2n+1} est toujours impair, tandis que a est ou impair ou de la forme $4\sigma + 2$; c'est-à-dire que, dans (2), au moins un des nombres p et q est impair.

Appliquons ensuite la formule générale (10) de l'article XV, il résulte, en vertu de (1), (2), (3),

$$A_{2n+1}^2 + 1 = \left[p(x^2 - y^2) \pm 2qxy\right]^2 + \left[q(x^2 - y^2) \mp 2pxy\right]^2, \tag{4}$$

donc il est possible de choisir, dans (2), les nombres p et q, de sorte qu'il soit possible de déterminer x et y tels qu'un des deux carrés qui figurent au second membre de (4) ait la valeur 1.

A cet égard, nous avons à revenir aux nombres ω_r et p_r, définis dans les articles III et VI par les formules

$$y_r^2 - a z_r^2 = (-1)^{r-1} \omega_r$$
$$y_r y_{r+1} - a z_r z_{r+1} = (-1)^{r+1} p_r,$$

il résulte, en combinant la dernière de ces formules et celle-ci

$$y_r z_{r+1} - z_r y_{r+1} = (-1)^{r+1},$$

puis cherchant y_r et z_r,

$$(5) \quad \begin{cases} \omega_{r+1} y_r = a z_{r+1} - p_r y_{r+1} \\ \omega_{r+1} z_r = y_{r+1} - p_r z_{r+1}, \end{cases}$$

tandis que nous aurons de même

$$(6) \quad \begin{cases} \omega_r y_{r+1} = a z_r + p_r y_r \\ \omega_r z_{r+1} = p_r z_r + y_r, \end{cases}$$

formules qui sont déjà indiquées dans l'article VI.

Appliquons ensuite la formule (12) de l'article susdit, savoir

$$\omega_r \omega_{r+1} = a - p_r^2,$$

il est facile de démontrer le théorème :

I. Soit a une base de première espèce ayant le nombre caractéristique $2\mu + 1$, on aura toujours

$$(7) \qquad a = \omega_{\mu-1}^2 + p_{\mu-1}^2.$$

En effet, la formule fondamentale

$$\omega_r = \omega_{2\mu-r-1}, \quad 0 \leq r \leq 2\mu - 1,$$

donnera

$$(8) \qquad \omega_\mu = \omega_{\mu-1},$$

et la formule (7) est évidente.

Cela posé, remarquons que les formules (11) de l'article III donnent,

$$B_1 = z_\mu^2 + z_{\mu-1}^2, \tag{9}$$

je dis que nous aurons, conformément à la formule (4), pour $n = 0$,

$$\omega_{\mu-1}\left(z_\mu^2 - z_{\mu-1}^2\right) - 2\,p_{\mu-1}\,z_{\mu-1}\,z_\mu = (-1)^\mu \tag{10}$$

$$A_1 = p_{\mu-1}\left(z_\mu^2 - z_{\mu-1}^2\right) + 2\,\omega_{\mu-1}\,z_{\mu-1}\,z_\mu. \tag{11}$$

Démontrons tout d'abord la formule (10), qui entraîne nécessairement (11); nous aurons

$$\omega_{\mu-1}\,z_\mu^2 = z_\mu\,(p_{\mu-1}\,z_{\mu-1} + y_{\mu-1})$$

$$\omega_{\mu-1}\,z_{\mu-1}^2 = \omega_\mu\,z_{\mu-1}^2 = z_{\mu-1}\,(y_\mu - p_{\mu-1}\,z_\mu),$$

ce qui donnera immédiatement la formule (10), donc nous aurons la proposition:

II. Le nombre $\omega_{\mu-1}$ est toujours impair.

Quant à la formule (11), on aura

$$2\,\omega_{\mu-1}\,z_{\mu-1}\,z_\mu = 2\,\omega_\mu\,z_{\mu-1}\,z_\mu = 2\,z_\mu\,(y_\mu - p_{\mu-1}\,z_\mu),$$

ce qui donnera, en vertu de (9)

$$A_1 = 2\,y_\mu\,z_\mu - p_{\mu-1}\,B_1, \tag{12}$$

de sorte que la formule (11) de l'article III

$$A_1 = y_\mu\,z_\mu + y_{\mu-1}\,z_{\mu-1} \tag{13}$$

donnera

$$p_{\mu-1}\,B_1 = y_\mu\,z_\mu - y_{\mu-1}\,z_{\mu-1}. \tag{14}$$

Cela posé, on aura immédiatement, en vertu de (13) et (14),

$$A_1^2 - p_{\mu-1}^2\,B_1^2 = 4\,y_\mu\,z_\mu\,y_{\mu-1}\,z_{\mu-1},$$

et l'équation

$$A_1^2 - \left(p_{\mu-1}^2 + \omega_{\mu-1}^2\right)B_1^2 = -1$$

donnera donc la relation curieuse

(15) $$\omega_{\mu-1}^2 B_1^2 = 4 y_\mu z_\mu y_{\mu-1} z_{\mu-1} + 1,$$

de sorte que le nombre qui figure au second membre est toujours un carré.

Revenons maintenant à la formule (4), puis supposons que p soit impair, ce qui est permis, nous savons que l'équation

(16) $$p(x^2 - y^2) \pm 2qxy = \pm 1$$

est, pour $p = \omega_{\mu-1}$, résoluble en positifs entiers, ce qui est une conséquence immédiate de l'équation (10); mais y a-t-il d'autres représentations de la forme (2), pour lesquelles l'équation (16) soit résoluble en positifs entiers?

Je n'ai pas réussi à donner une réponse définitive à cette question, mais supposons résoluble en positifs entiers l'équation (16), nous aurons

$$x = \frac{1}{p}(\mp qy \pm \sqrt{ay^2 \pm p})$$

$$y = \frac{1}{p}(\pm qx \pm \sqrt{ax^2 \mp p});$$

c'est-à-dire que les équations indéterminées

(17) $$u^2 - av^2 = p$$

(18) $$u_1^2 - av_1^2 = -p$$

sont toutes deux résolubles en positifs entiers, et il est possible de déterminer de telles solutions que

(19) $$B_1 = v^2 + v_1^2$$

(20) $$aB_1 = u^2 + u_1^2.$$

De plus, on aura, dans ce cas

$$pv_1 = \mp qv \pm u$$

$$pv = \pm qv_1 \pm u_1,$$

ce qui donnera, en vertu de (2), (19), (20),

$$qB_1 = \pm(uv \pm u_1 v_1). \tag{21}$$

Quant aux équations (17) et (18), il est facile de démontrer la proposition:

III. Supposons qu'une des équations (17) et (18) ait une seule solution en positifs entiers, les équations ont toutes deux une infinité de telles solutions.

En effet, multiplions une des équations susdites, par exemple la première, par celle-ci

$$A_n^2 - aB_n^2 = (-1)^n,$$

où n est un positif entier quelconque, il résulte

$$(uA_n \pm avB_n)^2 - a(vA_n \pm uB_n)^2 = (-1)^n p.$$

Soit particulièrement a un nombre premier de la forme $4\nu + 1$, il n'existe d'autres représentations que (7), donc il faut admettre, dans (17) et (18)

$$p = \omega_{\mu-1}, \tag{22}$$

et l'on aura par conséquent

$$\begin{cases} u = y_{2n\mu+\mu-1}, & v = z_{2n\mu+\mu-1} \\ u_1 = y_{2n\mu+\mu}, & v_1 = z_{2n\mu+\mu}. \end{cases} \tag{23}$$

XXXII. Des nombres B_{2nr+r}.

Soit a une base de première espèce, et soit r un indice impair, B_r et B_{2nr+r} sont tous deux la somme de deux carrés, donc il existe une représentation de la forme

$$B_{2nr+r} = B_r(\alpha^2 + \beta^2), \tag{1}$$

et il est très facile de déterminer un système des valeurs de α et β.

En effet, on aura, en vertu de la formule logarithmique générale, savoir la formule (19) de l'article VII,

$$2\,a\,B_r\,B_{2nr+r} = A_{2nr+2r} + A_{2nr},$$

de sorte que la formule

$$A_{2m} = 2\,a\,B_m^2 + (-1)^m \tag{2}$$

donnera immédiatement

$$B_r\,B_{2nr+r} = B_{nr+r}^2 + B_{nr}^2,$$

et il résulte donc

$$B_{2nr+r} = B_r\left(\left(\frac{B_{nr-r}}{B_r}\right)^2 - \left(\frac{B_{nr}}{B_r}\right)^2\right). \tag{3}$$

Cela posé, remarquons que le nombre

$$b = a B_r^2 = A_r^2 + 1 \tag{4}$$

est toujours une base de première espèce, il est évident que la formule (1) se rattache à l'équation de Fermat

$$x^2 - (A_r^2 + 1)\,y^2 = \pm 1,$$

dont les solutions deviennent

$$x = \varphi_m(A_r), \quad y = \psi_m(A_r), \tag{5}$$

et nous aurons donc, en vertu de (4),

$$\varphi_n(A_r) = A_{nr}, \quad \psi_n(A_r) = \frac{1}{B_r} B_{nr}, \tag{6}$$

de sorte que la formule (3) n'est autre chose que celle-ci

$$B_{2nr+r} = B_r\left(\psi_{n+1}^2(A_r) + \psi_n^2(A_r)\right). \tag{7}$$

Or, cette dernière formule montre clairement que l'hypothèse spéciale

$$a = \alpha^2 + 1, \quad aB_r^2 = \beta^2 + 1 \tag{8}$$

conduira à des résultats intéressants.

En effet, soit $r = 2\mu + 1$, on aura

$$\psi_r(\alpha) = \psi_\mu^2(\alpha) + \psi_{\mu+1}^2(\alpha), \tag{9}$$

de sorte que la formule (7) se présente sous la forme

$$\left\{\begin{array}{l} \psi_{2nr+r}(\alpha) = \big(\psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) \pm \psi_\mu(\alpha)\,\psi_n(\beta)\big)^2 + \\ \qquad + \big(\psi_\mu(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) \mp \psi_n(\beta)\,\psi_{\mu+1}(\alpha)\big)^2. \end{array}\right. \tag{10}$$

Cela posé, je dis que nous aurons

$$\left\{\begin{array}{l} \psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) - (-1)^\mu\,\psi_\mu(\alpha)\,\psi_n(\beta) = \psi_{nr+\mu+1}(\alpha) \\ \psi_\mu(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) + (-1)^\mu\,\psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_n(\beta) = \psi_{nr+\mu}(\alpha), \end{array}\right. \tag{11}$$

de sorte que la formule (10) donnera à la fois l'identité obtenue de (9), en y remplaçant r par $2nr + r$, et cette autre formule

$$\left\{\begin{array}{l} \psi_{2nr+r}(\alpha) = \big(\psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) + (-1)^\mu\,\psi_\mu(\alpha)\,\psi_n(\beta)\big)^2 + \\ \qquad + \big(\psi_\mu(\alpha)\,\psi_{n+1}(\beta) - (-1)^\mu\,\psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_n(\beta)\big)^2. \end{array}\right. \tag{12}$$

Quant à (11), il suffit évidemment de démontrer une seule de ces deux formules, par exemple la première. A cet effet, il s'agit, en vertu de (6), de démontrer l'identité

$$\left\{\begin{array}{l} 2(\alpha^2+1)\,\psi_{\mu+1}(\alpha)\,\psi_{nr+r}(\alpha) - (-1)^\mu 2(\alpha^2+1)\psi_\mu(\alpha)\psi_{nr}(\alpha) = \\ \qquad = 2(\alpha^2+1)\,\psi_r(\alpha)\,\psi_{nr+\mu+1}(\alpha). \end{array}\right. \tag{13}$$

Or, la formule logarithmique générale, savoir la formule (19) de l'article VII, donnera

$$2(\alpha^2+1)\,\psi_{\mu+1}\,\psi_{nr+r}(\alpha) = \varphi_{nr+r+\mu+1}(\alpha) + (-1)^\mu\,\varphi_{nr+\mu}(\alpha)$$

$$(-1)^\mu\,2(\alpha^2+1)\,\psi_\mu(\alpha)\,\psi_{nr}(\alpha) = (-1)^\mu\,\varphi_{nr+\mu}(\alpha) - \varphi_{nr-\mu}(\alpha)$$

de sorte que le premier membre de la formule (13) aura la valeur

$$\varphi_{nr+r+\mu+1}(\alpha) + \varphi_{nr-\mu}(\alpha) = 2(\alpha^2+1)\,\psi_r(\alpha)\,\psi_{nr+\mu+1}(\alpha),$$

ce qui donnera précisément (13) et par conséquent aussi la première des formules (11).

Soit par exemple

$$\alpha = 1, \quad r = 3, \quad B_3 = 5,$$

on aura

$$2B_3^2 = 50 = 7^2 + 1, \quad \beta = 7,$$

ce qui donnera

$$A_{3r} = \varphi_r(7), \quad B_{3r} = \frac{1}{5}\psi_r(7),$$

et l'on aura donc, en vertu de (7),

$$B_{6n+3} = 5\left(\psi_{n+1}^2(7) + \psi_n^2(7)\right), \tag{14}$$

tandis qu'il résulte, en vertu de (12),

$$B_{6n+3} = \left(2\psi_{n+1}(7) - \psi_n(7)\right)^2 + \left(\psi_{n+1}(7) + 2\psi_n(7)\right)^2. \tag{15}$$

XXXIII. Des nombres A_{4nr+2r}.

Soit, comme dans les deux articles précédents, a une base de première espèce, on aura quel que soit m,

$$A_{4m+2} = 2A_{2m+1}^2 + 1. \tag{1}$$

De plus, A_{2mp+p} étant toujours divisible par A_p, on aura, pourvu que r soit un indice impair,

$$A_{4nr+2r} = A_{2r}(x^2 + 2y^2), \tag{2}$$

d'où, en vertu de (1),

$$A_{4nr+2r} = (x \pm 2yA_r)^2 + 2(xA_r \mp y)^2. \tag{3}$$

Cela posé, il résulte de (1) qu'il est toujours possible de déterminer les nombres entiers x et y, de sorte que

$$x + (-1)^{\varepsilon} 2y A_r = \pm 1 \tag{4}$$

$$x A_r - (-1)^{\varepsilon} y = \pm A_{2nr+r}. \tag{5}$$

Quant à l'équation (4), on aura la solution générale

$$\begin{cases} x = \pm 1 + 2m A_r \\ y = (-1)^{\varepsilon-1} m, \end{cases} \tag{6}$$

où m est un entier quelconque, ce qui donnera, en vertu de (5),

$$\pm A_{2nr+r} = (\pm 1 + 2m A_r) A_r + m. \tag{7}$$

Or, A_{2nr+r} étant divisible par A_r, m aura évidemment la même propriété; soit donc

$$m = \mu A_r,$$

il résulte, en vertu de (7)

$$\pm A_{2nr+r} = (\pm 1 + 2\mu A_r^2) A_r + \mu A_r. \tag{8}$$

Remarquons ensuite que la formule (3) donnera, en vertu de (4) et (5), cette autre expression

$$A_{4nr+2r} = (x - (-1)^{\varepsilon} 2y A_r)^2 + 2(x A_r + (-1)^{\varepsilon} y)^2,$$

il résulte, en vertu de (6),

$$A_{4nr+2r} = (\pm 1 + 4\mu A_r^2)^2 + 2A_r^2 (\pm 1 - \mu + 2\mu A_r^2)^2, \tag{9}$$

ce qui donnera la formule curieuse

$$A_{4nr+2r} = 1 + 2(\mu \pm 1)^2 A_r^2 + 8\mu(\mu \pm 1) A_r^4 + 8\mu^2 A_r^6. \tag{10}$$

Soit particulièrement

$$a = 2, \quad r = 1, \quad A_2 = 3, \quad A_1 = 1,$$

on aura, en vertu de (8), une expression de la forme

$$A_{2n+1} = 3\varrho_n + (-1)^{\varepsilon n}, \tag{11}$$

tandis que la formule (10) donnera

$$A_{4n+2} = (4\varrho_n + (-1)^{\varepsilon_n})^2 + 2(\varrho_n + (-1)^{\varepsilon_n})^2. \tag{12}$$

Quant à l'exposant ε_n que nous venons d'introduire, la formule logarithmique (19) de l'article VII donnera ici

$$A_{2n+5} + A_{2n+1} = 6A_{2n+3},$$

d'où, en vertu de (11),

$$3\varrho_{n-2} + 3\varrho_n + (-1)^{\varepsilon_{n-2}} + (-1)^{\varepsilon_n} = 6A_{2n+3},$$

savoir

$$\varepsilon_{n-2} + \varepsilon_n = 1,$$

de sorte que nous aurons généralement

$$\varepsilon_{4u} = \varepsilon_{4u+1} = 0, \quad \varepsilon_{4u+2} = \varepsilon_{4u+3} = 1. \tag{12 bis}$$

Quant à la formule (2), remarquons que B_{4nr} est divisible par B_{4r}, savoir par $2A_{2r}$, tandis que les B_{4nr+2r} ne possèdent pas cette propriété, puis appliquons l'égalité

$$2A_{2r}^2 = 4B_{2r}^2 + 2,$$

l'équation de Fermat

$$x^2 - 2A_{2r}^2 y^2 = 1 \tag{13}$$

a évidemment les solutions générales

$$x = \Phi_{2n}(2B_{2r}), \quad y = \Psi_{2n}(2B_{2r}),$$

et l'on aura donc

$$A_{4nr} = \Phi_{2n}(2B_{2r}), \quad B_{4nr} = A_{2r}\Psi_{2n}(2B_{2r}). \tag{14}$$

De plus, l'équation (13) donnera

$$\Phi_{2n+1}^2(2B_{2r}) - 2A_{2r}^2\Psi_{2n+1}^2(2B_{2r}) = -2,$$

d'où, en posant

$$\Phi_{2n+1}(2B_{2r}) = 2l_{2n+1},$$

cette autre équation de Fermat

$$\left(A_{2r}\,\psi_{2n+1}(2B_{2r})\right)^2 - 2t_{2n+1}^2 = 1.$$

ce qui donnera

$$(15)\quad A_{4nr+2r} = A_{2r}\,\psi_{2n+1}(2B_{2r}),\ B_{4nr+2r} = \frac{1}{2}\,\varphi_{2n+1}(2B_{2r}),$$

donc la formule (2) se présente aussi sous cette autre forme

$$(16)\quad A_{8nr+2r} = A_{2r}\left(\psi_{2n+1}^2(2B_{2r}) + 2\,\psi_{2n}^2(2B_{2r})\right).$$

Soit par exemple

$$a = 2,\ r = 1,\ A_2 = 3,\ B_2 = 2,$$

on aura

$$(17)\quad A_{8n+2} = 3\left(\psi_{2n+1}^2(4) + 2\,\psi_{2n}^2(4)\right).$$

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Introduction 3

CHAPITRE PREMIER

La fraction continue de Lagrange.

I. Remarques sur le problème général 12
II. Des réduites de la fraction continue 16
III. Du calcul des nombres A_1 et B_1 21
IV. Des nombres premiers de la forme $4r+3$ 27
V. De la méthode de Brouncker 35
VI. Des nombres ω_r et p_r 43

CHAPITRE II

Propriétés générales des solutions.

VII. Formules d'addition et formules logarithmiques 50
VIII. Des nombres A_n et a_n 55
IX. Des nombres B_n 58
X. Du rang d'un nombre entier 63

CHAPITRE III

Les polynomes de Cauchy et l'équation de Fermat.

XI. De la base $a = \alpha^2 + 1$ 66
XII. Analogies des formules trigonométriques 74
XIII. Applications diverses 78
XIV. De la base $a = \alpha^2 + 2$ 88

CHAPITRE IV

Des nombres $x^2 + ay^2$.

XV. Formules générales 92
XVI. Des cubes. Propositions de Fermat 96
XVII. D'autres applications 103

CHAPITRE V

L'équation de Théon de Smyrne.

XVIII. Formules générales 107
XIX. Des puissances biquadratiques 112
XX. Des nombres A_n 121
XXI. Des nombres B_n 125
XXII. Résolution de problèmes diverses 128

CHAPITRE VI

Des puissances d'un nombre premier.

Pages

XXIII. De la base $a = (2r-1)^{2\varrho+1}$ 135
XXIV. De l'équation $x^4 - ay^2 = 1$ 139
XXV. De la base $2a = 2(2r+1)^{2\varrho+1}$ 143
XXVI. Résolution de l'équation $x^4 - 2(2r+1)^{2\varrho+1} y^2 = 1$ 145

CHAPITRE VII

D'autres bases spéciales.

XXVII. L'équation d'Archimède 149
XXVIII. Applications diverses 156
XXIX. De la base $a = 6$ 161
XXX. Problème de Lucas 167

CHAPITRE VIII

Des bases de première espèce.

XXXI. La base a et les nombres $\omega_{\mu-1}$ et $p_{\mu-1}$ 172
XXXII. Des nombres B_{2nr+r} 176
XXXIII. Des nombres A_{4nr+2r} 179

Forelagt paa Mødet d. 18. Nov. 1921.
Færdig fra Trykkeriet d. 9. Februar 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 2.

ON THE STOPPING POWER OF LITHIUM FOR α-RAYS

BY

C. JACOBSEN AND JOHS. OLSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

The stopping power of a substance for α-rays depends according to Bohr's theory on the number of electrons in the atom, and the frequencies of the vibrations, about their positions of equilibrium or stationary motions, which the electrons perform when they are removed from these by external forces. Due to the simplifying assumptions introduced in the calculations, however, the theoretical expressions may not be expected to offer a close approximation unless the velocities of the electrons in their stationary orbits are small compared with the velocities of the α-rays, a condition which is fulfilled only for atoms of elements with low atomic number.[1] As regards the experimental data concerning such elements accurate measurements are at hand of the stopping power of hydrogen and helium for α-rays, which have been found to be in close agreement with the theory. For a closer test of the theory it is desirable, however, to possess measurements also of the stopping power of lithium, and it will also be expected, that it may be possible by means of such measurements to obtain a test of the theoretical conceptions of the constitution of the lithium atom, affording interpretations of the spectral and chemical properties of this element. On the proposal of Professor Bohr we have therefore undertaken an experimental investigation of the stopping power of lithium for α-rays.[2]

[1] N. Bohr, Phil. Mag. XXX. S. 588, 1915.

[2] When the present investigation was in progress measurements of

§ 1. Methods of investigation.

The stopping power was determined by measuring the change in the range of a beam of α-rays from radium *C*, produced by sending the beam through a thin sheet of metallic lithium pressed out between two mica foils. The press used for the production of the lithium-mica preparate was designed by Professor Bohr and had the shape shown in the fig. 1, in which the left half shows the exterior appearance of the apparatus, and the right half shows the interior in section.

The whole press was made of iron and steel and consisted in the main of an iron tube *T*, to the ends of which were fastened two iron fittings which acted as guides for two pistons P_1 and P_2 of hard steel which could be moved in the direction of the axes of the tube by means of two screws S_1 and S_2, the pressure being transferred to the pistons by means of the two small steel balls B_1 and B_2. Besides the tube was provided with a fitting *F*, forming a small auxiliary press in which the lower end of the screw *A* acted as a piston fitting tight in a cylindary tube, the lower end of which was closed by a steel disc *D* with a small conical hole through its centre. Further the press was

the ranges of α-particles in a large number of elements, including lithium, have been published by H. Rausch von Traubenberg (Phys. ZS. XXI. S. 588, 1920). These measurements are performed by means of a very elegant method, by which the range is measured by examining the place on a wedgeshaped plate of the substance, where the α-rays are just able to penetrate through it. The accuracy which may be obtained by this method is not directly stated by v. Traubenberg, and is hardly very large for an active substance like lithium, the surface of which must be protected against the action of the air. Quite apart from the valuable survey over the stopping powers for α-rays of a large number of substances, contained in the paper mentioned, it can not therefore be said to dispense with the want in consideration of which the present investigation was undertaken.

provided with a small glass window *W* and two short tubes by which a stream of gas could be led through it, and of which one, *H*, fastened to the main tube of the press opposite the fitting *F*, is shown at the figure.

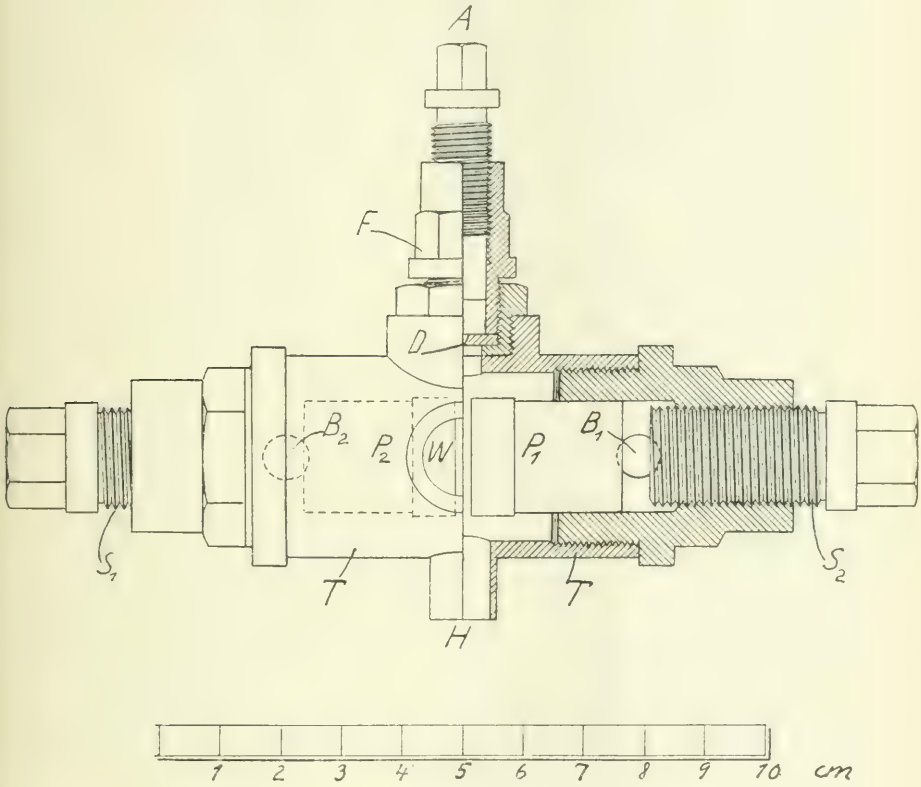


Fig. 1.

The proceedure in producing a lithium-mica preparate was the following: A lump of metallic lithium was placed under the screw shown at the top of the figure and a lithium wire with diameter of about half a millimeter was formed by the soft metal protruding through the small hole in the disc *D*, when the piston was screwed down. This wire was led down be-

tween the plane front surfaces of the pistons P_1 and P_2 and out of the tube H and streched by a suitable tension, before it was pressed out to a sheet by forcing together the pistons P_1 and P_2 to the plane surface of each of which a thin mica foil was fastened by means of a drop of paraffine oil before bringing in the lithium in the apparatus. This allowed the lithium-mica preparate to be easily removed from the press after the loosening of the screws S_1 and S_2. The whole procedure of the production of the wire, its stretching and outpressing could be watched through the window W. During the procedure a current of dry nitrogen or dry air was sent through the apparatus. Dry atmospheric air affects lithium only very slowly, so that a fresh cut lithium surface may remain bright even for several months, when kept over phosphorous pentoxide.. The lithium sheets pressed out between the mica foils kept a complete bright and clean surface within the time intervals which came into consideration for their examination. The press was very carefully constructed, and the lithium-mica preparates produced showed as a rule a very regular behaviour as regards their stopping power for α-rays. Only in a few cases the ionisation curves showed a shape, suggesting that the lithium sheet was not quite uniform, the cause of which, however, might also have been due to a splinter sprung from one of the mica foils during the pressing.

The apparatus for measuring the change in the range of the α-rays, when sent through the lithium-mica preparate, is shown in section in fig. 2. It consists of a wide glass tube T, to the ends of which two brass rings which carried the radioactive source and the ionisation chamber were fastened by means of sealing wax. The radioactive material was deposited at the end of an iron cone C, which could

be made to fit airtight into a hollow cone H fastened to the lower brass ring, as well as into a similar cone fastened to a glass reservoir connected with a plant of radium emanation, in which the iron cone could be activated by exposure to the emanation. The lithium preparate was placed over the radioactive source on a brass disc, which could be turned round a vertical axis and which is shown in vertical projection to the right of the main figure. In this disc were two holes; above the first the preparate was applied, and above the second two mica foils of the same specimen as used for protection of the lithium sheet. To the brass disc was fastened an iron rod, shown in black in the sectional figure, which made it possible to turn the plate from the outside by means of a magnet.

The construction of the ionisation chamber, fastened to the upper brass ring, is also seen from this figure; the hatched parts indicate brass, the dotted ebonite. G is a fine metal wire gauze which through the metal wire W_1 is connected with a source of constant high potential, and which forms the lower border of the ionisation chamber, the upper border of which is formed by the brass plug K, which through the rod S and the metal wire W_2 is connected with a quadrant electrometer. K was insulated from the other metal parts by the ebonite plate E, which at the same time closed the apparatus airtight, being pressed down against a plane by means of a screw forming the lower part of a hollow cylinder, protecting S from electrostatic disturbances. The whole ionisation chamber could easily be dismounted, when the surfaces of the ebonite parts wanted cleaning. During the measurements the air in the apparatus was renewed with suitable intervals through the two tubes R_1 and R_2 in order to remove eventual traces of emanation yielded from the

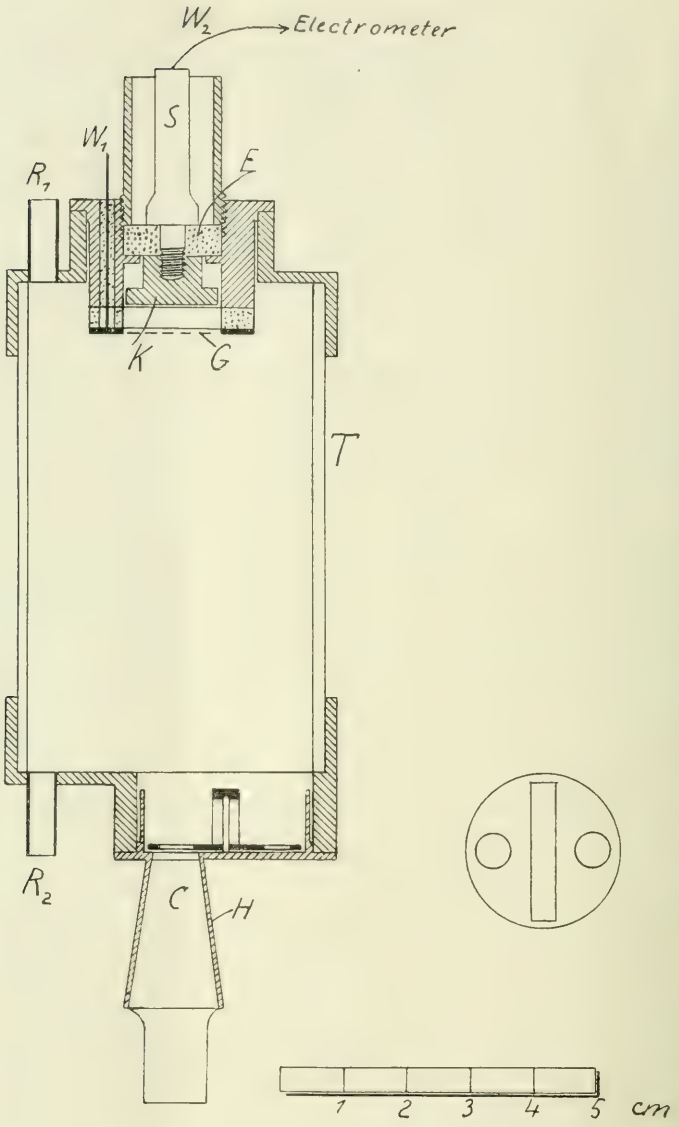


Fig. 2.

surface of the iron cone, on which the radioactive material was deposited. The β-rays were deflected by a magnet.

By varying the pressure in the apparatus the various parts of the path of the α-rays could be brought to fall within the ionisation chamber. If by the pressure p and the relative activity A the rate of charging, measured by the quadrant electrometer, is i, the quantity $I = \frac{i}{p \cdot A}$ will be a measure for the ionisation at the pressure 1 and the activity 1. If on a diagram I is represented as ordinate and p as abscissa, we get a curve of the same type as the well-known ionisationcurve of Bragg. The determination of the stopping power of the lithium sheet was now obtained by drawing curves partly with the lithium preparate introduced in the beam of α-rays, partly with introduction of two mica foils of the same specimen used at the production of the preparate, the horizontal distance d between the middle points of the steeply falling parts of the two curves, determining the air equivalent of the lithium sheet. The air equivalent referred to a pressure of 76 cm Hg and 0° C will clearly be given by $Eq = \frac{d \cdot l \cdot 273}{76 \cdot (273 + t)}$, where l is the distance between the source of rays and the centre of the ionisation chamber, and where t is the temperature. In the actual apparatus l, measured from the upper plane surface of the activated iron cone to the plane lying in the middle between the gauze G and the surface of the brass plug K, was equal to 9,25 cm, while the temperature during the experiments was about 18 degrees. From the air equivalent the corresponding hydrogen equivalent was next calculated by means of Taylor's measurements.[1] Now, according to these measurements the relative stopping power of different substances is not quite independent of what part of the path of the range these substances are placed. In the experiments

[1] Taylor, Phil. Mag. XVIII, 604, 1909.

the air equivalent of the lithium-mica preparate was about 4 cm, giving a mean value of about 5 cm for the range in air of the rays when passing through the lithium sheet. The relative stopping power of lithium and hydrogen deduced in the experiments may therefore be taken as corresponding to α-rays of a range in air of about 5 cm which according to measurements of Geiger[2] corresponds to a velocity of about $1{,}8 \cdot 10^9$ cm.

In order to find the ratio between the atomic stopping power of lithium and hydrogen we must next know the amount of lithium present per cm^2 of the preparate. In order to determine this amount a circular disc with a diameter of about 5 mm was cut out of the lithium-mica preparate by means of a hollow punch. Placing this disc in boiled distilled water in a quarts retort the lithium was dissolved and the amount of lithium hydroxyd next measured by titration with hydrochloric acid.

§ 2. Results of the measurements.

The following data may serve as an example of the results of the measurements, described in the preceding chapter. In fig. 3 three ionisation curves *I*, *II* and *III* are represented, where *I* is obtained with the lithium-mica preparate, and *II* with two mica foils of same specimen while *III* is obtained before the introduction of the stopping sheets. The mean distance between the steep parts of the curves *I* and *II* was found to correspond to a pressure of 12,70 cm *Hg*, giving for the air equivalent of the lithium sheet, according to the formula indicated on p. 9, $Eq = \frac{9{,}25 \cdot 12{,}70 \cdot 273}{76{,}00 \cdot 289} = 1{,}50$ cm air. Next, a layer of air of thickness 1,50 cm at 76 cm *Hg* and 0° *C* has for α-rays with a

[1] H. Geiger, Proc. Roy. Soc. XXXIII, 505, 1910.

range of about 5 cm according to the measurements of Taylor a hydrogen equivalent of 6,08 cm, corresponding to $N_H = \frac{2 \cdot 6{,}08}{22{,}4 \cdot 1000} = 5{,}43 \cdot 10^{-4}$ gram atoms of hydrogen per cm². As regards the determination of the amount of lithium

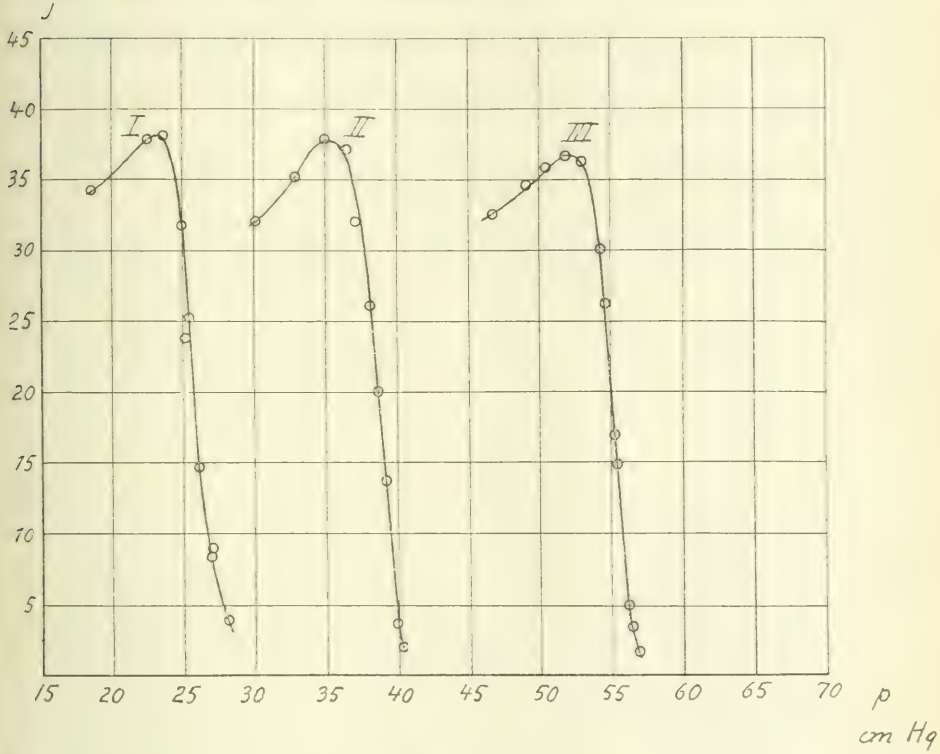


Fig. 3.

present per unit area of the preparate, the area of the disc punched out was found to be 0,215 cm² and after solving in water 2,375 cm³ hydrochloric acid (0,0199 n) was claimed for the neutralisation of the solution. This gives for the preparate the presence of $N_{Li} = \frac{2{,}275 \cdot 0{,}0199}{0{,}215 \cdot 1000} = 2{,}20 \cdot 10^{-4}$ gram-atoms of Lithium per cm². Assuming a specific weight of 0,55,

this gives for the thickness of the lithium sheet, pressed out between the mica foils ca. 0,002 cm; The accurate knowledge of this thickness, however, is not essential for the present determination of the relative stopping power. In fact, from the above data this quantity is found as the ratio between N_{Li} and N_H, which in the experiment under consideration gives for the relative stopping power $N_{Li} : N_H = 5{,}43 : 2{,}20 = 2{,}47 : 1$.

The results of four complete experiments of this kind with different lithium preparates gave:

Air equivalent of *Li* sheet	*H*-atoms per cm^2 of equivalent sheet	*Li*-atoms per cm^2 of preparate	Ratio between atomic stopping power of *Li* and *H*
1,32 cm	$0{,}492 \cdot 10^{-3}$	$0{,}207 \cdot 10^{-3}$	2,38
1,58 —	587	239	2,46
1,46 —	543	220	2,47
1,55 —	577	228	2,53
		mean	2,46

As regards the accuracy of the results we estimate the uncertainty of the single determination of the air equivalent to be about 3%, and also that the further error introduced in the calculation of the hydrogen equivalent amounts to no more than 2%. The uncertainty of the mean value of the final results may therefore be estimated to amount to a few per cents. As regards the purity of the lithium, the specimen used was "Li. met. pur." from Kahlbaum, and a chemical analysis kindly performed by Lektor Bjørn-Andersen gave as impurities present 0,35% *Na*, about 0,5% *Fe* and perhaps a little *Al*. For the estimate of the influence of these small impurities on the result we may consider not only their direct effect on the stopping power of the lithium preparate, but also their effect on the titration of the lithium sheet, which effects partly compensate each

other. Thus we may estimate in the following way, how much the presence of the iron alters the result. Let the number of gram atom of lithium per cm^2 be x_1 and of iron x_2, and let the atomic stopping power of lithium in proportion to hydrogen be n_1 and of iron n_2; the measured stopping power will then be

$$\frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{x_1 + 3x_2} \backsim n_1 + \frac{x_2}{x_1}(n_2 - 3n_1)$$

where the second member on the right side indicates the error in the result. Putting now $n_1 = 2{,}5$ and according to the measurements of R. v. Traubenberg $n_2 = 9{,}5$, and further, corresponding to the presence of 0,5% iron, $\frac{x_2}{x_1} = \frac{7}{55} \cdot \frac{1}{200} = \frac{1}{1600}$, we get for this error $\frac{9{,}5 - 7{,}5}{1600} = \frac{1}{800}$, or a value several times smaller than the uncertainty of the measurements as indicated above. In a similar way it can be shown, that the influence of 0,35% *Na* is minimal, and that the mentioned impurities will consequently have no sensible influence on the result of the present investigation.

As regards the experiments of Rausch von Traubenberg, referred to in the note on page 4, the accuracy seems as mentioned difficult to estimate. The range for α-particles from radium *C* in lithium, which was found to be 0,0129 cm, gives for the ratio between the atomic stopping power of lithium and hydrogen a value between 2,5 and 2,7 according to the value used for the specific gravity of lithium, which by various experimentators is given as lying between 0,59 and 0,54.

§ 3. Comparison with the theory.

The theory of Bohr leads to the following formula:

$$\frac{dV}{dx} = A \cdot \sum_{s=1}^{s=r} \log_{nat} B_s$$

where r is the number of electrons in the atom, and where

$$A = -\frac{4\pi e^2 E^2 N}{m M V^3}; \; B_s = \frac{V^3 \cdot k \cdot M \cdot m}{n_s \cdot e \cdot E (M + m)}$$

E and e denote the charge of an α-particle and an electron respectively, M and m their masses, N the number of atoms in unit volume and V the velocity of the α-particles. Moreover n_s denotes the frequency of vibrations, which one of the electrons in the atom performs when removed from its position of equilibrium or stationary orbit.

For hydrogen, where r is equal to 1, we get for an α-particle with velocity $1{,}8 \cdot 10^9$ cm sec, when, corresponding to atmospheric pressure and 20°, we put $\frac{N}{2} = 2{,}59 \cdot 10^{19}$ and for n_s introduce the value for the frequency of vibration of the electron in the atom, deduced from experiments on dispersion of hydrogen,

$$A = 3{,}89 \cdot 10^6 \quad \log_{\text{nat}} B_H = 6{,}37$$

which gives

$$\frac{dV}{dx} = -2{,}48 \cdot 10^7,$$

a value, which agrees very well with the values, which are determined by interpolation from the measurements of Geiger and Taylor, which with a close approximation for the mentioned velocity gives:

$$\frac{dV}{dx} = -2{,}5 \cdot 10^7.$$

As regards this agreement it may be noticed, that even a considerable change of n has only a small influence on the result; for instance $\frac{dV}{dx}$ will only be altered by 10%, if n is altered by a factor 2; a circumstance of essential im-

portance for the application of the theory, because the value to be introduced for n is difficult to fix with any great accuracy.[1]

Asking next for a theoretical estimate of the ratio f between the atomic stopping powers in Lithium and in Hydrogen, we need only consider the ratio between the characteristic frequencies of vibration of the three electrons in the lithium atom and the frequency of the electron in the hydrogen atom. In fact, if the frequencies of the electrons in the lithium atom are denoted by $n_1 = x_1 n$, $n_2 = x_2 n$, $n_3 = x_3 n$ respectively, where n is the frequency of the electron in the hydrogen atom, we get

$$f = \frac{dV}{dx_{Li}} : \frac{dV}{dx_H} = 3 - \frac{\log_{nat} x_1 x_2 x_3}{\log_{nat} B_H}$$

or

$$f = 3 - \frac{1}{6{,}37} \cdot \log_{nat} x_1 \cdot x_2 \cdot x_3.$$

As regards the values of the frequencies n_1, n_2, n_3, we possess no direct evidence, for instance from measurements of dispersion in Lithium vapour. We must expect, that the ratios x_1, x_2, x_3 with approximation will be equal to the ratios between the frequency of revolutions of the electrons in the lithium atom and the frequency of revolution of the electron in the hydrogen atom, which ratios may be supposed to be known with considerable accuracy from recent work on atomic constitution. Thus we may suppose, that the two of the three lithium electrons will move in orbits, small in proportion to that of the hydrogen electron and will possess frequencies of revolution, which are about 8 times greater than the frequency of revolution of the hydrogen electron. The third electron in a neutral

[1] Compare N. Bohr, Phil. Mag. XXV, 23, 1913.

isolated atom in its normal state may on the other hand be supposed to move in an orbit larger than that of the hydrogen atom and to have a frequency of revolution about 4 times smaller. This gives approximately

$$x_1 x_2 x_3 = 8 \cdot 8 \cdot \tfrac{1}{4} = 16$$

and consequently

$$\log_{nat} x_1 x_2 x_3 = 2{,}77$$

from which we get $f = 2{,}56$ a value which within the accurary of the measurements agrees with the experimental value $f = 2{,}46$.

Considering this result we notice in the first instance, that the accurary of experiments is not great enough, by means of the given formulæ, to determine the quantity $x_1 x_2 x_3$ with an approximation amounting to more than a factor 2. On the other hand the approximative character of the theory would also hardly make it legitimate to assign a definite meaning to an attempt of evaluating this quantity more accurately. Nevertheless it will be seen, that the comparison of the results of the experiments with the theory offers a very direct support for the conclusion, that in spite of the loose binding of the valency electron, the electrons of the lithium atom are "in mean" considerably stronger bound than the electron in the hydrogen atom, such as we must expect from the theory of atomic structure.

Concluding remarks.

The stopping power of lithium for α-rays was determined by measuring the change in the range of the rays produced by penetrating through a thin sheet of metallic lithium, pressed out between two mica foils. The ratio between the stopping power of a lithium atom and a hydrogen atom

was found with an uncertainty of a few per cent to be 2,46; a value which is in good agreement with Bohr's theory.

The investigations dealt with in this paper were performed at the physical laboratory of the polytechnical college of Copenhagen. On the completion of the work we wish to thank all those, who have assisted us during the experiments, above all Professor Bohr for much valuable advice, Professor Prytz for the permission to use the apparatus of the laboratory, Lektor Bjørn-Andersen for the execution of the chemical analysis of the lithium employed, and Professor Salomonsen for the permission to make use of the radium preparate.

Færdig fra Trykkeriet den 11. Maj 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 3.

NOGLE BEMÆRKNINGER ANGAAENDE INTERPOLATION MED ÆQUIDISTANTE ARGUMENTER

AF

N. E. NØRLUND

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

1. Ved numeriske Regninger gør man ofte Brug af visse Interpolationsformler, der tjener til at beregne Værdierne af en Funktion, hvis successive Differenser er givne, eller til at beregne en saadan Funktions Differentialkvotienter og Integraler. Den vigtigste af disse er STIRLING's Interpolationsformel:

$$H(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z^2(z^2-1^2)\cdots(z^2-(s-1^2))}{(2s)!} \triangle^{2s} H(-s)$$

$$+ \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-s^2)}{(2s+1)!} \nabla \triangle^{2s+1} H(-s-1),$$

samt GAUSS' Formel og BESSEL's Formel, som slutter sig nær til denne, og som alle tre er et specielt Tilfælde af den almindelige Newton'ske Interpolationsformel. Disse Formler anvendes i Særdeleshed ved de astronomiske Ephemerideberegninger, samt naar det drejer sig om at konstruere en Tabel over en Funktion, som enten er exact given eller med Tilnærmelse bekendt ved en Række Iagttagelser, f. Ex. naar man vil beregne en Dødelighedstavle. Interpolationsformlerne afledes som Regel ved symbolske Methoder[1], altsaa uden egentligt Bevis, og ved Benyttelsen indskrænker man sig til at medtage et ringe Antal af Rækkens forste Led, og opnaar derved i Almindelighed en god Approximation, naar blot Tabellens Interval er valgt tilstrækkelig

[1] Se f. Ex. Encyclopédie des Sciences mathématiques, tome I. vol. 4, p. 49—59.

lille. Men det kunde være af Interesse at vide i hvilke Tilfælde Rækken konvergerer. Svaret paa dette Spørgsmaal er ret overraskende, idet det, som vi skal se, kun er en meget speciel Klasse af Funktioner, som kan fremstilles ved de nævnte Rækker. I det store Flertal af de Tilfælde, hvor man anvender den Stirling'ske Interpolationsformel, er denne altsaa divergent. Dette hindrer dog ikke, at man med Fordel kan benytte den, idet den har en semikonvergent Karakter. Hvis man f. Ex. vil beregne en Logarithmetabel, saa vilde det være en altfor besværlig Sag at direkte beregne $\log z$ for alle Argumentværdier. Man nøjes med at bestemme $\log z$ for et ringe Antal Værdier af z og beregner derefter Logarithmens Værdi for de mellemliggende Argumentværdier ved Hjælp af Stirling's eller Gauss' Interpolationsformel. Denne Fremgangsmaade sparer megen Tid, og den giver en tilfredsstillende Nøjagtighed, naar Tabellens Interval er tilstrækkelig lille, saafremt man blot medtager nogle faa Led i Rækken. Men hvis man medtager et for stort Antal Led i Interpolationsrækken, saa faar man en ganske falsk Logarithmetabel.

Et andet bemærkelsesværdigt specielt Tilfælde af den Newton'ske Interpolationsformel faar man ved i en æquidistant Tabel at interpolere efter faldende Skraalinie. Man føres derved til en Række af Formen

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s (z-\omega)(z-2\omega)\cdots(z-s\omega). \qquad (1)$$

Set fra et regneteknisk Synspunkt er denne Række mindre hensigtsmæssig end den Stirlingske, og den anvendes derfor ogsaa kun sjeldent. De første Led af Rækken giver nemlig en daarligere Approximation end de første Led af Stirlings Formel. Men kuriost nok stiller Konvergensfor-

holdene sig her langt gunstigere. Den Klasse af Funktioner, der kan fremstilles ved en Række af Formen (1), omfatter som et ganske specielt Tilfælde de Funktioner, der kan fremstilles ved Stirling's Formel. Man har her et interessant Exempel paa, hvor stor Forskel der er paa de Krav, som Mathematikeren og den praktiske Beregner stiller til de Rækker, de opererer med. Vi skal dog først i en senere Meddelelse indgaa paa en nærmere Omtale af Rækken (1) og her begrændse os til de tre førstnævnte Interpolationsrækker og navnlig undersøge under hvilke Forudsætninger disse konvergerer.

2. Lad os først betragte en Række af Formen

$$\sum_{s=0}^{\infty} a_s z (z^2 - 1^2)(z^2 - 2^2) \cdots (z^2 - s^2) \qquad (2)$$

hvor Koefficienterne a_s ikke afhænger af z. Hvis z er et helt Tal (inklusive 0), saa reducerer Rækken sig til et endeligt Antal Led. Vi skal nu vise følgende Sætning. Hvis Rækken (2) konvergerer for $z = z_0$, hvor z_0 ikke er et helt Tal, saa konvergerer den ligelig i ethvert endeligt Omraade af z-Planen. Dette følger let af det saakaldte Abel'ske Konvergenskriterium[1]. Sætter man nemlig

$$b_s = a_s z_0 (z_0^2 - 1^2)(z_0^2 - 2^2) \cdots (z_0^2 - s^2),$$

$$u_s(z) = \frac{z (z^2 - 1^2)(z^2 - 2^2) \cdots (z^2 - s^2)}{z_0 (z_0^2 - 1^2)(z_0^2 - 2^2) \cdots (z_0^2 - s^2)},$$

saa har man

$$u_s(z) - u_{s+1}(z) = u_s(z) \frac{z^2 - z_0^2}{(s+1)^2 - z_0^2}.$$

Restleddet i Rækken (2) kan da skrives saaledes

[1] Bromwich: Theory of infinite series, London 1908, p. 205—7.

$$\sum_{s=n}^{s=m} b_s u_s(z) = \sum_{s=n}^{s=m} (u_s(z) - u_{s+1}(z)) \sum_{\nu=n}^{\nu=s} b_\nu + u_{m+1}(z) \sum_{\nu=n}^{\nu=m} b_\nu$$

$$= (z^2 - z_0^2) \sum_{s=n}^{s=m} \frac{u_s(z)}{(s+1)^2 - z_0^2} \sum_{\nu=n}^{\nu=s} b_\nu + u_{m+1}(z) \sum_{\nu=n}^{\nu=m} b_\nu. \quad (3)$$

For at se, hvorledes u_s forholder sig for meget store Værdier af s dividerer vi Tæller og Nævner i u_s med $(s!)^2$; vi faar da

$$u_s(z) = \frac{z\left(1-\frac{z^2}{1^2}\right)\left(1-\frac{z^2}{2^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z^2}{s^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\left(1-\frac{z_0^2}{2^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{s^2}\right)}. \quad (4)$$

Af dette Udtryk følger umiddelbart at, naar s vokser ud over enhver Grændse, saa konvergerer $u_s(z)$ ligelig mod en Grændseværdi, saafremt z er beliggende i et vilkaarligt endeligt Omraade. Denne Grændseværdi er

$$\lim_{s\to\infty} u_s(z) = \frac{\sin \pi z}{\sin \pi z_0}.$$

I Følge Forudsætning kan man nu finde et Tal N saaledes at

$$\left| \sum_{\nu=n}^{\nu=s} b_\nu \right| < \varepsilon, \quad \text{for } s \geq n \geq N.$$

Af (3) finder man da følgende Ulighed

$$\left| \sum_{s=n}^{s=m} b_s u_s(z) \right| < C\varepsilon \sum_{s=n}^{s=m} \frac{1}{|(s+1)^2 - z_0^2|} + C\varepsilon < C_1 \varepsilon,$$

hvor C og C_1 er af z uafhængige Konstanter. Sætningen er hermed bevist. Hvis Rækken (2) er konvergent fremstiller den altsaa altid en hel Funktion, som vi vil betegne med $H(z)$:

$$H(z) = \sum_{s=0}^{\infty} a_s z (z^2 - 1^2)(z^2 - 2^2) \cdots (z^2 - s^2).$$

For at danne os et Skøn over hvilke hele Funktioner, som kan fremstilles ved denne Række vil vi søge en Majorantværdi for $H(z)$. Rækken (2) kan naturligvis være absolut konvergent i hele Planen. Men det kan ogsaa hænde, at den er betinget konvergent for alle Værdier af z, som er forskellige fra de hele Tal. Vi vil derfor først transformere Rækken til en absolut konvergent Række. Vi benytter dertil Identiteten (3) idet vi i denne sætter $n = 0$ og lader m vokse ud over enhver Grændse. Vi faar da

$$H(z) = H(z_0) \frac{\sin \pi z}{\sin \pi z_0} + (z^2 - z_0^2) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u_s(z)}{(s+1)^2 - z_0^2} \sum_{\nu=0}^{\nu=s} b_\nu .$$

Det er aabenbart, at denne Række er absolut konvergent, thi u_s nærmer sig, som vi har set, en endelig Grændseværdi, naar $s \longrightarrow \infty$, og Rækken $\sum b_\nu$ er i Følge Forudsætning konvergent. Vi kan da finde en Konstant C saaledes at

$$\left| \sum_{\nu=0}^{\nu=s} b_\nu \right| < C \quad s = 0,\ 1,\ 2, \cdots .$$

Vi faar heraf følgende Ulighed

$$|H(z)| < \left| H(z_0) \frac{\sin \pi z}{\sin \pi z_0} \right| + C \left| z^2 - z_0^2 \right| \left| \sum_{s=0}^{\infty} \frac{u_s(z)}{(s+1)^2 - z_0^2} \right| . \quad (5)$$

Da vor Forudsætning, at Rækken (2) konvergerer for $z = z_0$, medfører, at denne Række konvergerer overalt, saa kan vi uden at indskrænke Almindeligheden antage, at $0 < z_0 < 1$. Af (4) følger da at

$$\left| u_s(z) \right| \frac{|z^2 - z_0^2|}{|(s+1)^2 - z_0^2|} \leq \frac{|z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\left(1+\frac{|z|^2}{2^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{s^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\left(1-\frac{z_0^2}{2^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{s^2}\right)} \frac{|z|^2 + z_0^2}{(s+1)^2 - z_0^2}$$

$$= \frac{|z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{(s+1)^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{(s+1)^2}\right)} - \frac{|z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{s^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{s^2}\right)}.$$

Altsaa er

$$\left| z^2 - z_0^2 \right| \sum_{s=0}^{\infty} \frac{|u_s(z)|}{|(s+1)^2 - z_0^2|}$$

$$\leq \sum_{s=0}^{\infty} \left(\frac{|z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{(s+1)^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{(s+1)^2}\right)} - \frac{z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{s^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{s^2}\right)} \right)$$

$$= \lim_{s \to \infty} \frac{|z| \left(1+\frac{|z|^2}{1^2}\right)\cdots\left(1+\frac{|z|^2}{s^2}\right)}{z_0\left(1-\frac{z_0^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z_0^2}{s^2}\right)} - \frac{|z|}{z_0}$$

$$= \frac{sh\,\pi|z|}{\sin \pi z_0} - \frac{|z|}{z_0},$$

hvor *shz* er den hyperbolske sinus af z. Substituerer vi nu dette Udtryk i Uligheden (5) faar vi

$$\left| H(z) \right| < \left| H(z_0) \frac{\sin \pi z}{\sin \pi z_0} \right| + C\left(\frac{sh\,\pi|z|}{\sin \pi z_0} - \frac{|z|}{z_0} \right).$$

Hvis altsaa $H(z)$ er en Funktion, som kan fremstilles ved Rækken (2), saa kan vi finde en Konstant K saaledes at

$$|H(z)| < K e^{\pi|z|} \tag{6}$$

for alle z. Denne Ulighed ophører at gælde, hvis vi i Exponenten erstatter π med et Tal, som er mindre end π. Funktionen

$$\sin \omega z$$

kan nemlig fremstilles ved en Række af Formen (2), hvis $-\pi < \omega < \pi$. Derimod existerer en saadan Udvikling ikke hvis $\omega = \pi$. Ligesaa kan Funktionen

$$\frac{\cos \pi z - 1}{z}$$

fremstilles ved en Række af den nævnte Art.

3. Det er altsaa kun hele Funktioner, hvis Orden er ≤ 1, som der kan være Tale om at fremstille ved en af de ovenfor omtalte Interpolationsrækker. For nu at se hvilke yderligere Betingelser man maa paalægge Funktionen vil vi udtrykke Rækkens Restled ved Hjælp af Cauchy's Integral. Lad $H(x)$ betegne en hel Funktion og lad os for Kortheds Skyld sætte

$$\triangle H(x) = H(x+1) - H(x),$$
$$\triangle^n H(x) = \triangle (\triangle^{n-1} H(x)).$$

For de successive Differenser af $H(x)$ finder man da følgende Integraludtryk

$$H(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\bullet} \frac{H(\zeta)\, d\zeta}{\zeta - x},$$

$$\triangle H(x) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\bullet} \frac{H(\zeta)\, d\zeta}{(\zeta - x)(\zeta - x - 1)},$$

$$\triangle^n H(x) = \frac{n!}{2\pi i} \int_{\bullet} \frac{H(\zeta)\, d\zeta}{(\zeta - x)(\zeta - x - 1) \cdots (\zeta - x - n)},$$

hvor Integrationsvejen er en i positiv Omløbsretning gennemløben Cirkel med Nul som Centrum og saa stor Radius, at Cirklen omslutter Punkterne x, $x+1$, $\cdots$ $x+n$. Man har nu følgende Identitet

$$\frac{1}{\zeta - z} = \frac{1}{\psi_1(\zeta)} + \frac{\psi_1(z)}{\psi_2(\zeta)} + \frac{\psi_2(z)}{\psi_3(\zeta)} + \cdots + \frac{\psi_{n-1}(z)}{\psi_n(\zeta)} + \frac{\psi_n(z)}{\psi_n(\zeta)} \frac{1}{\zeta - z}, \quad (7)$$

hvor $\psi_\nu(z) = (z-a_1)(z-a_2)\cdots(z-a_\nu)$.

Vi vælger først Tallene a_ν paa følgende Maade

$$a_1 = 0, \quad a_{2n} = -n, \quad a_{2n+1} = n.$$

Man finder da

$$\frac{1}{\zeta - z} = \sum_{s=0}^{n} \frac{(z+s)(z+s-1)\cdots(z-s+1)}{(\zeta+s)(\zeta+s-1)\cdots(\zeta-s)} + \sum_{s=0}^{n-1} \frac{(z+s)(z+s-1)\cdots(z-s)}{(\zeta+s+1)(\zeta+s)\cdots(\zeta-s)}$$
$$+ \frac{z(z^2-1^2)(z^2-2^2)\cdots(z^2-n^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)(\zeta^2-2^2)\cdots(\zeta^2-n^2)} \frac{1}{\zeta - z}.$$

Vi multiplicerer begge Sider af denne Ligning med $H(\zeta)$ og integrerer med Hensyn til ζ langs med en i positiv Omløbsretning gennemløben Cirkel C_n, som har Nul som Centrum og en Radius, som er større end n. Vi faar da

$$H(z) = \sum_{s=0}^{n} \binom{z+s}{2s} \triangle^{2s} H(-s) + \sum_{s=0}^{n-1} \binom{z+s}{2s+1} \triangle^{2s+1} H(-s-1) + R_{2n+1}, \quad (8)$$

hvor

$$R_{2n+1} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_n} \frac{z(z^2-1^2)(z^2-2^2)\cdots(z^2-n^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)(\zeta^2-2^2)\cdots(\zeta^2-n^2)} \frac{H(\zeta)}{\zeta - z} d\zeta. \quad (9)$$

Det er herved forudsat, at Punktet z ligger inden for Cirkelen C_n. Denne Række betegnes almindeligvis som Gauss' Interpolationsformel[1]. Vælger vi derimod i (7) Tallene a_ν paa følgende Maade

$$a_1 = 0, \quad a_{2n} = n, \quad a_{2n+1} = -n,$$

saa faar vi i Stedet for (8) følgende analoge Formel

$$H(z) = \sum_{s=0}^{n} \binom{z+s-1}{2s} \triangle^{2s} H(-s) + \sum_{s=0}^{n-1} \binom{z+s}{2s+1} \triangle^{2s+1} H(-s) + R_{2n+1}. \quad (10)$$

[1] C. F. Gauss, Werke 3, Göttingen 1876, p. 329. J. F. Encke, Gesammelte mathematische und astronomische Abhandlungen, Berlin 1888, p. 1.

Adderer vi Rækkerne (8) og (10) til hinanden Led for Led saa faar vi STIRLING's Interpolationsformel[1]

$$H(z) = \sum_{s=0}^{n} \frac{z^2(z^2-1^2)\cdots(z^2-(s-1)^2)}{(2s)!} \Delta^{2s} H(-s)$$

$$+ \sum_{s=0}^{n-1} \frac{z(z^2-1^2)(z^2-2^2)\cdots(z^2-s^2)}{(2s+1)!} \nabla \Delta^{2s+1} H(-s-1) + R_{2n+1}, \quad (11)$$

hvor R_{2n+1} har den ved (9) angivne Værdi, og hvor vi for Kortheds Skyld har sat

$$\nabla H(x) = \frac{H(x+1)+H(x)}{2}.$$

Hvis vi i begge Rækkerne (11) giver s Værdierne 0, 1, 2, $\cdots$ $n-1$ saa finder vi for Restleddet efter $2n$ Led R_{2n} følgende Udtryk

$$R_{2n} = \frac{1}{2\pi i} \int_{C_n} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-(n-1)^2)(z^2-n^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)(\zeta^2-2^2)\cdots(\zeta^2-n^2)} \frac{H(\zeta)}{\zeta-z} d\zeta. \quad (12)$$

En anden bemærkelsesværdig Udvikling faas paa følgende Maade. Vi erstatter i (10) z med $z+\frac{1}{2}$ og $H(z)$ med $H(z-\frac{1}{2})$. Vi erstatter i (8) z med $z-\frac{1}{2}$ og $H(z)$ med $H(z+\frac{1}{2})$. Adderer vi de to derved fremkomne Rækker til hinanden Led for Led faar vi BESSEL's Interpolationsformel

$$H(z) = \sum_{s=0}^{n} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\frac{1}{2})^2)}{(2s)!} \nabla \Delta^{2s} H(-s-\tfrac{1}{2})$$

$$+ z \sum_{s=0}^{n-1} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\frac{1}{2})^2)}{(2s+1)!} \Delta^{2s+1} H(-s-\tfrac{1}{2}) + \Re_{2n+1}, \quad (13)$$

hvor

[1] Methodus differentialis sive tractatus de summatione et interpolatione serierum infinitarum. London 1730.

$$\mathfrak{R}_{2n} = \frac{1}{2\pi i}\int_{C_n} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(n-\frac{1}{2})^2)\,H(\zeta)}{(\zeta^2-(\frac{1}{2})^2)(\zeta^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(\zeta^2-(n-\frac{1}{2})^2)\,\zeta-z}\,dz, \quad (14)$$

$$\mathfrak{R}_{2n+1} = \frac{1}{2\pi i}\int_{C_{n+1}} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)\cdots(z^2-(n-\frac{1}{2})^2)}{(\zeta^2-(\frac{1}{2})^2)\cdots(\zeta^2-(n+\frac{1}{2})^2)}\,(z\zeta-(n+\tfrac{1}{2})^2)\,\frac{H(\zeta)}{\zeta-z}\,dz. \quad (15)$$

4. Vi vil nu vise, at disse Restled konvergerer mod Nul, naar $n \to \infty$, saafremt $H(z)$ tilfredsstiller en vis Ulighed. Vi betragter først R_{2n+1}. Vi kan uden at ændre dette Integrals Værdi deformere Cirkelen C_n og erstatte den med den i hosstaaende Fig. 1 angivne Integrationsvej. *KAB* og *DEF* betegner Buer af en Cirkel med Centrum *o* og Radius $\log n$. Som Integrationsvej vælger vi Kurven *ABCDEFGKA*

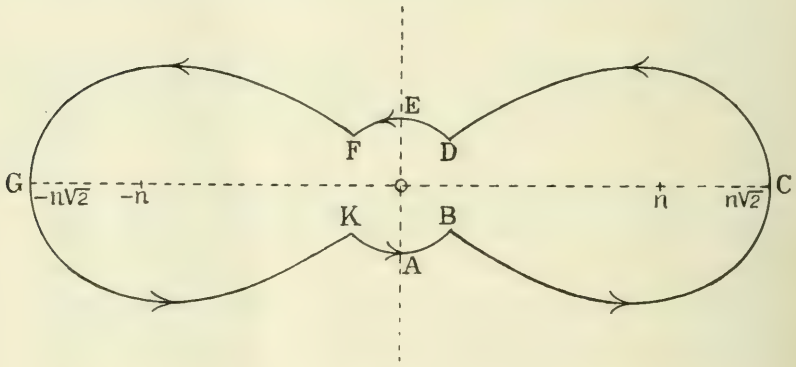


Fig. 1.

sammensat af de to nævnte Cirkelbuer og af to Buer *BCD* og *FGK* af den Bernoulli'ske Lemniscat, som har Ligningen $r = n\sqrt{2\cos 2v}$. Denne Kurve skærer altsaa de reelle Tals Axe i Punkterne $\pm n\sqrt{2}$. Ved at vælge Integrationslinien paa denne Maade opnaar vi, at de nedenfor angivne Uligheder bliver saa præcise som overhovedet muligt. Da Integrationsvejen er symmetrisk med Hensyn til

den imaginære Axe, saa kan Integralet (9) reduceres og skrives saaledes

$$R_{2n+1} = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-n^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)\cdots(\zeta^2-n^2)}\,\frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2-z^2}\,dz, \qquad (16)$$

hvor vi for Kortheds Skyld har sat

$$H_1(\zeta) = \zeta\big(H(\zeta)-H(-\zeta)\big)+z\big(H(\zeta)+H(-\zeta)\big). \qquad (17)$$

Lad v_n betegne det mindste positive Tal, som tilfredsstiller Ligningen

$$\cos 2v_n = \frac{1}{2}\left(\frac{\log n}{n}\right)^2. \qquad (18)$$

v_n er da mindre end $\frac{\pi}{4}$, og man har aabenbart

$$\lim_{n\to\infty} v_n = \frac{\pi}{4}.$$

Sætter vi $\zeta = re^{iv}$, saa er Integrationslinien altsaa sammensat af

Buen AB, hvor $r = \log n$ og $-\frac{\pi}{2} \le v \le -v_n$,

Buen BCD, hvor $r = n\sqrt{2\cos 2v}$ og $-v_n \le v \le v_n$,

Buen DE, hvor $r = \log n$ og $v_n \le v \le \frac{\pi}{2}$.

Integralet (16) kan vi skrive paa følgende Form

$$R_{2n+1} = z\left(1-\frac{z^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z^2}{n^2}\right)\frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE}\frac{(-1)^n(n!)^2\Gamma(\zeta-n)}{\Gamma(\zeta+n+1)}\,\frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2-z^2}\,dz.$$

Det foran Integraltegnet staaende Produkt konvergerer mod en endelig Grændseværdi naar $n\to\infty$, nemlig mod $\frac{\sin \pi z}{\pi}$. Det gælder da blot om at undersøge det sidste Integral. Vi dekomponerer dette i tre Dele og sætter

$$R_{2n+1} = z\left(1-\frac{z^2}{1^2}\right)\cdots\left(1-\frac{z^2}{n^2}\right)\frac{1}{2\pi i}(P_n+Q_n+T_n),$$

hvor

$$P_n = \int_{AB} \quad Q_n = \int_{BCD} \quad T_n = \int_{DE}.$$

Paa Buen BCD har man nu

$$\zeta = n\sqrt{2\cos 2v}\; e^{iv},$$

altsaa $$d\zeta = in\sqrt{2\cos 2v}\,(1 + i\,tg\,2v)\,e^{iv}\,dv,$$

$$\left|\frac{d\zeta}{dv}\right| = \frac{n\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}}.$$

Sætter vi for Kortheds Skyld

$$f_n(v) = (-1)^n \frac{(n!)^2\,\Gamma(\zeta - n)}{\Gamma(\zeta + n + 1)} \tag{19}$$

$$= \frac{\pi}{\sin \pi\zeta} \frac{(\Gamma(n))^2}{\Gamma(n+\zeta)\,\Gamma(n-\zeta)} \frac{n^2}{n^2 - \zeta^2}, \tag{20}$$

saa er altsaa

$$P_n = i \log n \int_{-\frac{\pi}{2}}^{-v_n} f_n(v) \frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2 - z^2} e^{iv}\,dv,$$

$$Q_n = in \int_{-v_n}^{+v_n} f_n(v) \frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2 - z^2} \sqrt{2\cos 2v}\,(1 + i\,tg\,2v)\,e^{iv}\,dv, \tag{21}$$

$$T_n = i \log n \int_{v_n}^{\frac{\pi}{2}} f_n(v) \frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2 - z^2} e^{iv}\,dv. \tag{22}$$

5. For nu at se hvilken Betingelse man maa paalægge H for at opnaa, at disse Integraler konvergerer mod Nul, naar $n \to \infty$, definerer vi i Intervallet $-\pi < v < \pi$ en kontinuert Funktion $\psi(v)$ saaledes

$$\left.\begin{aligned} \psi(v) = {} & \cos v \log\left(\sqrt{\cos 2v} + \sqrt{2}\cos v\right)^2 \\ & + 2 \sin v \arcsin\left(\sqrt{2}\sin v\right), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

saafremt $0 \leq |v| \leq \frac{\pi}{4}$ eller $\frac{3\pi}{4} \leq |v| \leq \pi$. Derimod er

$$\psi(v) < \pi\,|\sin v|, \tag{24}$$

saafremt $\frac{\pi}{4} \leq |v| \leq \frac{3\pi}{4}$. Da denne Funktion spiller en afgørende Rolle for vort Problem, vil vi desangaaende bemærke følgende.

Den tilfredsstiller Ligningerne

$$\left.\begin{aligned} \psi(v) &= \psi(-v), \\ \psi(v) &= \psi(\pi - v), \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

og den er aabenbart kontinuert, thi af begge de angivne Udtryk følger, at

$$\psi\left(\frac{\pi}{4}\right) = \pi\sqrt{\tfrac{1}{2}}.$$

Man har endvidere

$$\psi(o) = \psi(\pm\pi) = 2\log\left(1+\sqrt{2}\right),$$

$$\psi\left(\pm\frac{\pi}{2}\right) = \pi.$$

Vi vil nu vise, at $\psi(v)$ har Minima i Punkterne o og $\pm\pi$, samt Maxima i Punkterne $\pm\frac{\pi}{2}$. Vi betragter først Intervallet $0 \leq v \leq \frac{\pi}{4}$. Man har aabenbart

$$\arcsin\left(\sqrt{2}\sin v\right) = \sqrt{2}\int_0^v \frac{\cos x\, dx}{\sqrt{\cos 2x}}, \qquad (26)$$

$$\log\left(\sqrt{\cos 2v} + \sqrt{2}\cos v\right) = \sqrt{2}\int_v^{\frac{\pi}{4}} \frac{\sin x\, dx}{\sqrt{\cos 2x}}. \qquad (27)$$

Af den sidste Ligning følger specielt for $v = 0$

$$\log\left(1+\sqrt{2}\right) = \sqrt{2}\int_0^{\frac{\pi}{4}} \frac{\sin x\, dx}{\sqrt{\cos 2x}}.$$

Udtrykket (23) kan da skrives saaledes

$$\psi(v) = 2\cos v \log(1+\sqrt{2}) - 2\sqrt{2}\cos v \int_0^v \frac{\sin x\, dx}{\sqrt{\cos 2x}} + 2\sqrt{2}\sin v \int_0^v \frac{\cos x\, dx}{\sqrt{\cos 2x}}$$

$$= 2\cos v \log(1+\sqrt{2}) + 2\sqrt{2} \int_0^v \frac{\sin(v-x)\, dx}{\sqrt{\cos 2x}}. \qquad (28)$$

Differentieres med Hensyn til v faas

$$\psi'(v) = -2\sin v \log(1+\sqrt{2}) + 2\sqrt{2} \int_0^v \frac{\cos(v-x)}{\sqrt{\cos 2x}}\, dx. \qquad (29)$$

Differentieres endnu en Gang faas

$$\psi''(v) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}} - \psi(v). \qquad (30)$$

Af (28) følger nu at

$$\psi(v) < 2\cos v \log(1+\sqrt{2}) + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}} \int_0^v \sin(v-x)\, dx$$

$$= 2\cos v \log(1+\sqrt{2}) + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}}(1-\cos v).$$

Altsaa er

$$\psi''(v) \geq 2\cos v \left(\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}} - \log(1+\sqrt{2}) \right).$$

Men heraf fremgaar, at $\psi''(v) > 0$ i det betragtede Interval. Da nu i Følge (29)

$$\psi'(0) = 0,$$

saa er $\psi'(v)$ altsaa positiv, kontinuert og voksende i Intervallet $0 < v \leq \frac{\pi}{4}$. Af dette Resultat samt af Udtrykket (24) kan vi da slutte, at $\psi(v)$ er positiv, kontinuert og voksende i Intervallet $0 \leq v \leq \frac{\pi}{2}$. Af Ligningerne (25) følger sluttelig at $\psi(v)$ har de ovenfor angivne Maxima og ingen andre. Man har altsaa for alle Værdier af v

$$\pi \geq \psi(v) \geq 2 \log (1 + \sqrt{2}) > 0.$$

Af (23), (26) og (27) kan vi ogsaa aflede følgende Udtryk for $\psi(v)$

$$\psi(v) = \pi \sin v + 2\sqrt{2} \int_v^{\frac{\pi}{4}} \frac{\sin(x - v)\, dx}{\sqrt{\cos 2x}},$$

og heraf følger, at i Intervallet $\frac{\pi}{4} > v \geq 0$ er

$$\psi(v) > \pi \sin v.$$

6. Sætter man

$$h(v) = \lim_{r \to \infty} \frac{-\log |H(re^{iv})|}{r} \tag{31}$$

saa har vi i § 2 vist, at Interpolationsrækkens Konvergens medfører, at

$$h(v) \leq \pi$$

for alle Værdier af v. Men det er blot i Punkterne $v = \pm \frac{\pi}{2}$, at $h(v)$ kan naa den angivne øvre Grændse π. Man kan nemlig ved en mere detailleret Analyse vise, at

$$h(v) < \psi(v).$$

Det er endvidere let at se, at vore ovenfor angivne Restled konvergerer mod Nul, saafremt

$$h(v) < \psi(v)$$

for alle Værdier af v. Men vi kan endda vise noget mere. Vi antager, at Funktionen $H(\zeta) = H(re^{iv})$, for $r \geq r_0$, tilfredsstiller Uligheden

$$|H(\zeta) - H(-\zeta)| < e^{r\psi(v)} r^{\beta_1}, \tag{32}$$

$$|H(\zeta) + H(-\zeta)| < e^{r\psi(v)} r^{\beta_2}. \tag{33}$$

Lad β betegne det største af Tallene β_1 og $\beta_2 - 1$; man kan da finde en Konstant C saaledes at

$$|H_1(re^{iv})| < Ce^{r\psi(v)} r^{\beta+1} \tag{34}$$

for $r \geq r_0$. Vi vil nu vise, at R_{2n+1} konvergerer mod Nul, hvis β er negativ. For at indse dette, maa vi undersøge, hvorledes $|f_n(v)|$ forholder sig for meget store Værdier af n. Vi antager først, at $v_n > v > -v_n$. Man har som bekendt

$$\Gamma(x) = \sqrt{2\pi}\, x^{x-\frac{1}{2}}\, e^{-x}(1+\varepsilon(x)), \tag{35}$$

hvor $\varepsilon(x)$ konvergerer mod Nul, naar $|x|$ vokser ud over enhver Grændse og samtidig x fjerner sig uendelig langt fra de negative Tals Axe. Af Udtrykket (19) følger da at

$$\begin{aligned} f_n(v) &= (-1)^n \frac{(\Gamma(n))^2\,\Gamma(\zeta-n)}{\Gamma(\zeta+n)} \frac{n^2}{\zeta+n} \\ &= (-1)^n\, 2\pi \left(\frac{n^2}{\zeta^2-n^2}\right)^{n-\frac{1}{2}} \left(\frac{\zeta-n}{\zeta+n}\right)^{\zeta} (1+\varepsilon(n)), \end{aligned} \tag{36}$$

hvor $\varepsilon(n)$ konvergerer mod Nul, naar $n \to \infty$. For $v_n > v > -v_n$ har vi nu

$$\zeta = re^{iv} = n\sqrt{2\cos 2v}\, e^{iv}.$$

Heraf følger at $\zeta^2 - n^2 = n^2 e^{4iv}$.

Altsaa er $$\left|\frac{\zeta^2-n^2}{n^2}\right| = 1.$$

Endvidere er

$$\begin{aligned} \frac{\zeta-n}{\zeta+n} &= \frac{2\cos 2v - 1 + i\,2\sin v\sqrt{2\cos 2v}}{\left(\sqrt{\cos 2v}+\sqrt{2}\cos v\right)^2} \\ &= \left(\frac{\sqrt{\cos 2v}+i\sqrt{2}\sin v}{\sqrt{\cos 2v}+\sqrt{2}\cos v}\right)^2. \end{aligned}$$

Men af denne Ligning følger at

$$\left|\frac{\zeta-n}{\zeta+n}\right| = \left(\sqrt{\cos 2v}+\sqrt{2}\cos v\right)^{-2},$$

$$\arg\frac{\zeta-n}{\zeta+n} = 2\arcsin\left(\sqrt{2}\sin v\right).$$

Af Udtrykket (36) kan vi da slutte at

$$\left| f_n(v) \right| = 2\pi \left| \left(\frac{\zeta - n}{\zeta + n}\right)^{\zeta} (1 + \varepsilon(n)) \right|$$
$$= 2\pi e^{-r\psi(v)} |1 + \varepsilon(n)|.$$

Af Ligningen (21) i Forbindelse med Uligheden (34) faar vi nu

$$|Q_n| \leq n \int_{-v_n}^{+v_n} |f_n(v)| \left| \frac{H_1(\zeta)}{\zeta^2 - z^2} \right| \frac{\sqrt{2}\, dv}{\sqrt{\cos 2v}}$$
$$< n C_1 \int_{-v_n}^{+v_n} |f_n(v)| e^{r\psi(v)} r^{\beta-1} \frac{dv}{\sqrt{\cos 2v}}$$
$$< n^{\beta} C_2 \int_{-v_n}^{+v_n} (\cos 2v)^{\frac{1}{2}\beta - 1}\, dv$$
$$= 2 C_2 n^{\beta} \int_{0}^{v_n} (\cos 2v)^{\frac{1}{2}\beta - 1}\, dv,$$

hvor C_1 og C_2 er Konstanter. Vi deler det sidste Integral i to Dele, og faar da

$$|Q_n| < 2 C_2 n^{\beta} \int_{0}^{\frac{\pi}{6}} (\cos 2v)^{\frac{1}{2}\beta - 1}\, dv + 4 C_2 n^{\beta} \int_{\frac{\pi}{6}}^{v_n} \frac{\sin 2v\, dv}{(\cos 2v)^{1 - \frac{1}{2}\beta}}.$$

Vi antager nu, at $\beta < 0$. Det første Integral paa højre Side konvergerer da mod Nul, naar $n \to \infty$. Det sidste Integral er lig med

$$2 C_2 n^{\beta} \int_{\cos 2v_n}^{\frac{1}{2}} x^{\frac{1}{2}\beta - 1}\, dx$$
$$= 4 C_2 \beta^{-1} n^{\beta} \left(2^{-\frac{1}{2}\beta} - (\cos 2v_n)^{\frac{1}{2}\beta}\right)$$
$$= 2^{2 - \frac{1}{2}\beta} C_2 \beta^{-1} \left(n^{\beta} - (\log n)^{\beta}\right).$$

Men da β i Følge Forudsætning er negativ, saa konvergerer denne Størrelse mod Nul, naar $n \to \infty$. Altsaa har vi vist at

$$\lim_{n \to \infty} Q_n = 0.$$

Vi vil dernæst betragte Integralet T_n og maa da først undersøge, hvorledes $f_n(v)$ forholder sig paa Cirkelbuen DE, naar n antages meget stor. f_n kan skrives paa Formen (20). Af Gammafunktionens asymptotiske Udtryk (35) kan vi slutte, at

$$\frac{(\Gamma(n))^2}{\Gamma(n+\zeta)\,\Gamma(n-\zeta)}\,\frac{n^2}{n^2-\zeta^2} = \left(\frac{n^2}{n^2-\zeta^2}\right)^{n+\frac{1}{2}}\left(\frac{n-\zeta}{n+\zeta}\right)^{\zeta}(1+\varepsilon(n)).$$

Vi sætter nu $\zeta = \log n \cdot e^{iv}$ og faar da, at

$$\frac{n-\zeta}{n+\zeta} = \frac{n^2-\log^2 n - 2\,i n \log n \sin v}{n^2+\log^2 n + 2\,n\log n\cos v}.$$

Altsaa er

$$\left|\frac{n-\zeta}{n+\zeta}\right|^2 = 1 - \frac{4\,n\log n\cos v}{n^2+\log^2 n+2\,n\log n\cos v},$$

$$\arg\frac{n-\zeta}{n+\zeta} = -\operatorname{arc\,tg}\frac{2n\log n\sin v}{n^2-\log^2 n}.$$

Sætter vi

$$\varphi(n) = \frac{4\,n\log n\,\cos v}{n^2+\log^2 n+2\,n\log n\cos v},$$

saa faar vi heraf

$$\left|\left(\frac{n-\zeta}{n+\zeta}\right)^{\zeta}\right| = e^{\frac{1}{2}\log n\cos v\log(1-\varphi(n))+\log n\sin v\operatorname{arc\,tg}\frac{2n\log n\sin v}{n^2-\log^2 n}}.$$

Naar $n\to\infty$, saa konvergerer denne Størrelse ligelig mod 1. Endvidere er

$$\left|\frac{n^2-\zeta^2}{n^2}\right|^2 = 1-\frac{2}{n^2}\log^2 n\cos 2v+\frac{\log^4 n}{n^4}.$$

Altsaa

$$\left|\frac{n^2}{n^2-\zeta^2}\right|^{n+\frac{1}{2}} = e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{1}{2}\log\left(1-\frac{2}{n^2}\log^2 n\cos 2v+\frac{\log^4 n}{n^4}\right)}.$$

Ogsaa denne Størrelse konvergerer mod 1, naar $n\to\infty$. Altsaa har vi vist at, hvis $|\zeta| = \log n$, saa er

$$\lim_{n\to\infty} \frac{(\Gamma(n))^2}{\Gamma(n+\zeta)\,\Gamma(n-\zeta)}\,\frac{n^2}{n^2-\zeta^2} = 1.$$

Vi kan altsaa finde en Konstant c saaledes at paa Buen DE

$$|f_n(v)| < ce^{-r\pi\sin v}.$$

For Integralet (22) faar jeg da følgende Majorantudtryk

$$|T_n| < C_1 r^{-1}\int_{v_n}^{\frac{\pi}{2}} |f_n(v)\,H_1(re^{iv})|\,dv$$

$$< C_2 r^{-1}\int_{v_n}^{\frac{\pi}{2}} e^{-r\pi\sin v}\,|H_1(re^{iv})|\,dv,$$

hvor C_1 og C_2 betegner Konstanter. Vi deler dette Integral i to Dele og erstatter H_1 med den ved Uligheden (34) angivne øvre Grændse. Vi faar da

$$|T_n| < CC_2 r^{\beta}\int_{v_n}^{\frac{\pi}{4}} e^{r(\psi(v)-\pi\sin v)}\,dv + CC_2 r^{\beta}\int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{2}} dv.$$

Det sidste Led konvergerer mod Nul, naar $n\to\infty$, fordi $\beta<0$. Af Ligningen (18) følger endvidere at

$$\frac{\pi}{4} - v_n < \frac{1}{2}\left(\frac{\log n}{n}\right)^2.$$

Da nu den kontinuerte Funktion $\psi(v) - \pi\sin v$ forsvinder i Punktet $v = \frac{\pi}{4}$, saa kan vi finde et positivt Tal N saaledes at for $n > N$ er

$$\psi(v) - \pi\sin v < 1, \quad \text{hvis } \frac{\pi}{4} \geq v > v_n.$$

Man har da

$$\int_{v_n}^{\frac{\pi}{4}} e^{r(\psi(v)-\pi\sin v)}\,dv = \int_{v_n}^{\frac{\pi}{4}} n^{\psi(v)-\pi\sin v}\,dv$$

$$< n\left(\frac{\pi}{4} - v_n\right) < \frac{n}{2}\left(\frac{\log n}{n}\right)^2,$$

og denne Størrelse konvergerer mod Nul, naar n vokser ud over enhver Grændse. Heraf følger at

$$\lim_{n\to\infty} T_n = 0.$$

Paa samme Maade ser man, at $P_n \to 0$. Vi har dermed bevist, at

$$\lim_{n\to\infty} R_{2n+1} = 0,$$

hvis $\beta < 0$. Gauss' Interpolationsrækker

$$H(z) = H(0) + \sum_{s=1}^{\infty}{}' \left[\binom{z+s}{2s} \triangle^{2s} H(-s) + \binom{z+s-1}{2s-1} \triangle^{2s-1} H(-s) \right],$$

$$H(z) = H(0) + \sum_{s=1}^{\infty}{}' \left[\binom{z+s-1}{2s} \triangle^{2s} H(-s) + \binom{z+s-1}{2s-1} \triangle^{2s-1} H(-s+1) \right]$$

er altsaa konvergente, saafremt $H(z)$ er en hel Funktion, der tilfredsstiller Uligheden (32) og (33), hvor

$$\beta_1 < 0, \quad \beta_2 < 1. \tag{37}$$

Betragter vi dernæst Integralet (12), saa kan vi decomponere dette i to Integraler og skrive Restleddet R_{2n} under følgende Form

$$R_{2n} = \frac{1}{2\pi i} \int_{ABCDE} \frac{z^2 (z^2 - 1^2) \cdots (z^2 - (n-1)^2)}{\zeta (\zeta^2 - 1^2)(\zeta^2 - 2^2) \cdots (\zeta^2 - (n-1)^2)} \frac{H(\zeta) + H(-\zeta)}{\zeta^2 - z^2} d\zeta$$

$$+ \frac{1}{2\pi i} \int_{ABCDE} \frac{z (z^2 - 1^2) \cdots (z^2 - n^2)}{(\zeta^2 - 1^2)(\zeta^2 - 2^2) \cdots (\zeta^2 - n^2)} \frac{H(\zeta) - H(-\zeta)}{\zeta^2 - z^2} d\zeta.$$

Man ser heraf umiddelbart, at Uligheden (37) ogsaa medfører, at disse to Integraler konvergerer mod Nul, naar $n \to \infty$. Stirling's Række:

$$H(z) = H(0) + \frac{z}{1} \nabla \triangle H(-1) + \frac{z^2}{2!} \triangle^2 H(-1) +$$

$$+ \frac{z(z^2-1^2)}{3!} \nabla \triangle^3 H(-2) + \frac{z^2 (z^2 - 1^2)}{4!} \triangle^4 H(-2) + \cdots$$

er altsaa konvergent, hvis β_1 og β_2 tilfredsstiller Uligheder-ne (37).

Restleddene (14) og (15) til Bessel's Række kan vi reducere til følgende Form

$$\mathfrak{R}_{2n+1} = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{z(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(n-\frac{1}{2})^2)}{(\zeta^2-(\frac{1}{2})^2)(\zeta^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(\zeta^2-(n-\frac{1}{2})^2)} \frac{H(\zeta)-H(-\zeta)}{\zeta^2-z^2}\,d\zeta$$

$$+\frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(n+\frac{1}{2})^2)}{(\zeta^2-(\frac{1}{2})^2)(\zeta^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(\zeta^2-(n+\frac{1}{2})^2)}\,\zeta\,\frac{H(\zeta)+H(-\zeta)}{\zeta^2-z^2}\,d\zeta$$

$$\mathfrak{R}_{2n} = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(n-\frac{1}{2})^2)}{(\zeta^2-(\frac{1}{2})^2)(\zeta^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(\zeta^2-(n-\frac{1}{2})^2)}\,\frac{H_2(\zeta)}{\zeta^2-z^2}\,d\zeta,$$

hvor

$$H_2(\zeta) = \zeta\left[H(\zeta)+H(-\zeta)\right] + z\left[H(\zeta)-H(-\zeta)\right].$$

Aldeles samme Ræsonnement som ovenfor viser da, at disse Restled konvergerer mod Nul, det vil sige, at Bessel's Række konvergerer saafremt

$$\beta_1 < 1, \quad \beta_2 < 0. \tag{38}$$

Hvis $H(z)$ er en ulige Funktion, er Bessel's Række altsaa den fordelagtigste, men hvis $H(z)$ er en lige Funktion, er Stirling's Række at foretrække.

Angaaende Gauss' Række vil vi endnu bemærke følgende. Vi har ovenfor vist at, hvis man i denne forener to og to paa hinanden følgende Led til eet, saa bliver den derved fremkomne Række konvergent, saafremt Betingelserne (37) er opfyldt. Men hvis man ikke foretager en saadan Sammentrækning af Rækkens Led, saa er disse Betingelser ikke tilstrækkelige til at sikre Konvergensen. Vi maa i saa Fald endnu vise, at Rækkens Led konvergerer mod Nul. Man har nu

$$\binom{z+n}{2n}\triangle^{2n}H(-n) = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-(n-1)^2)(z+n)}{\zeta(\zeta^2-1^2)\cdots(\zeta^2-n^2)}\,(H(\zeta)+H(-\zeta))\,d\zeta, \tag{39}$$

Dette Integral konvergerer mod Nul, hvis Tallet β_2 er negativt, naar v tilhører Intervallet $\frac{\pi}{4} \geq v \geq -\frac{\pi}{4}$. Gauss' Række

$$H(z) = H(0) + \binom{z}{1} \triangle H(-1) + \binom{z+1}{2} \triangle^2 H(-1) + \binom{z+1}{3} \triangle^3 H(-2) + \cdots$$

er altsaa konvergent, saafremt $\beta_1 < 0$ og

$$\beta_2 < 1 \quad \text{for} \quad \frac{3\pi}{4} > v > \frac{\pi}{4},$$

$$\beta_2 < 0 \quad \text{for} \quad \frac{\pi}{4} \geq v \geq -\frac{\pi}{4}.$$

Heraf følger, at $\cos \pi z$ kan fremstilles ved Gauss' Række, som for denne Funktion tager Formen

$$\left.\begin{aligned} \cos \pi z = 1 + 2\binom{z}{1} - 2^2\binom{z+1}{2} - \cdots + (-1)^n 2^{2n}\binom{z+n}{2n} \\ + (-1)^n 2^{2n+1}\binom{z+n}{2n+1} + \cdots \end{aligned}\right\} (40)$$

Man verificerer ogsaa let, at denne Række konvergerer betinget i hele Planen. Sætter man derimod i Gauss' Række $H(z) = \sin \pi z$, saa bliver alle Rækkens Koefficienter Nul. Funktionen $\sin \pi z$ kan altsaa ikke fremstilles ved en saadan Række. Denne Funktion tilfredsstiller vor Ulighed for $\beta_1 = 0$. Dette Exempel viser derfor, at det er nødvendigt at forudsætte $\beta_1 < 0$.

7. Exemplet $H(z) = \cos \pi z$ viser, at vore Konvergensbetingelser ikke er tilstrækkelige til at sikre absolut Konvergens. Betegner vi Leddene i Gauss' Række med u_0, u_1, u_2, $\cdots$ saa er u_{2n} lig med Integralet (39) og

$$u_{2n+1} = \binom{z+n}{2n+1} \triangle^{2n+1} H(-n)$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \int_{ABCDE} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-n^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)\cdots(\zeta^2-(n+1)^2)} \left[(n+1)(H(\zeta)+H(-\zeta)) + \zeta(H(\zeta)-H(-\zeta))\right] d\zeta$$

Disse to Integraludtryk viser, at man kan finde et positivt Tal ε saaledes at

$$\lim_{n\to\infty} n\,(\log n)^{1+\varepsilon}\,u_n = 0.$$

saafremt

$$\beta_1 < -1, \quad \beta_2 < -2.$$

Disse to Uligheder medfører altsaa, at begge de Gauss'iske Interpolationsrækker konvergerer absolut.

For Stirling's Række har man

$$u_{2n} = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{z^2(z^2-1^2)\cdots(z^2-(n-1)^2)}{\zeta(\zeta^2-1^2)\cdots(\zeta^2-n^2)}\,(H(\zeta)+H(-\zeta))\,d\zeta,$$

$$u_{2n+1} = \frac{1}{2\pi i}\int_{ABCDE} \frac{z(z^2-1^2)\cdots(z^2-n^2)}{(\zeta^2-1^2)\cdots(\zeta^2-(n+1)^2)}\,(H(\zeta)-H(-\zeta))\,d\zeta,$$

og heraf følger, at Stirling's Række konvergerer absolut, saafremt

$$\beta_1 < -1, \quad \beta_2 < 0.$$

Ligesaa ser man, at Bessel's Række konvergerer absolut, saafremt

$$\beta_1 < 0, \quad \beta_2 < -1.$$

Hvis specielt $H(z)$ er en lige Funktion, saa er

$$\nabla\,\triangle^{2s+1} H(-s-1) = 0,$$

$$\triangle^{2s+1} H(-s-\tfrac{1}{2}) = 0, \quad \nabla\,\triangle^{2s} H(-s-\tfrac{1}{2}) = \triangle^{2s} H(-s-\tfrac{1}{2}).$$

Stirling's Formel reducerer sig derfor til

$$H(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z^2(z^2-1^2)\cdots(z^2-(s-1)^2)}{(2s)!}\,\triangle^{2s} H(-s), \quad (41)$$

og Bessel's Formel reducerer sig til

$$H(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(z^2-(\frac{1}{2})^2)(z^2-(\frac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\frac{1}{2})^2)}{(2s)!}\,\triangle^{2s} H(-s-\tfrac{1}{2}). \quad (42)$$

Hvis $H(z)$ er en ulige Funktion, saa er

$$\triangle^{2s} H(-s) = 0, \qquad \nabla \triangle^{2s+1} H(-s-1) = \triangle^{2s+1} H(-s),$$
$$\nabla \angle^{2s} H(-s-\tfrac{1}{2}) = 0.$$

Stirling's Formel reducerer sig derfor til

$$H(z) = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z(z^2-1^2)(z^2-2^2)\cdots(z^2-s^2)}{(2s+1)!} \triangle^{2s+1} H(-s), \quad (43)$$

og Bessel's Formel reducerer sig til

$$H(z) = z \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(z^2-(\tfrac{1}{2})^2)(z^2-(\tfrac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\tfrac{1}{2})^2)}{(2s+1)!} \triangle^{2s+1} H(-s-\tfrac{1}{2}). \quad (44)$$

Da Funktionen $\cos \pi z$ tilfredsstiller Betingelserne (37) saa faar vi af (41) den konvergente Udvikling

$$\cos \pi z = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{2^{2s}}{(2s)!} z^2(z^2-1^2)\cdots(z^2-(s-1)^2). \quad (45)$$

Funktionen $\sin \pi z$ tilfredsstiller Betingelserne (38) og kan derfor fremstilles ved Rækken (44) som reducerer sig til

$$\sin \pi z = z \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{2^{2s+1}}{(2s+1)!} (z^2-(\tfrac{1}{2})^2)(z^2-(\tfrac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\tfrac{1}{2})^2). \quad (46)$$

Ligesaa finder vi de konvergente Udviklinger

$$\frac{\cos \pi z - \cos \pi \alpha}{z^2-\alpha^2} = \cos \pi \alpha \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(z^2-(\tfrac{1}{2})^2)(z^2-(\tfrac{3}{2})^2)\cdots(z^2-(s-\tfrac{1}{2})^2)}{(\alpha^2-(\tfrac{1}{2})^2)(\alpha^2-(\tfrac{3}{2})^2)\cdots(\alpha^2-(s+\tfrac{1}{2})^2)},$$

$$\frac{\alpha \sin \pi z - z \sin \pi \alpha}{z^2-\alpha^2} = \sin \pi \alpha \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z(z^2-1^2)(z^2-2^2)\cdots(z^2-s^2)}{(\alpha^2-1^2)(\alpha^2-2^2)\cdots(\alpha^2-(s+1)^2)},$$

hvor α er et vilkaarligt Tal, som ikke gør en af Nævnerne til Nul.

8. Af det ovenfor sagte følger a fortiori, at alle fire Interpolationsrækker konvergerer absolut, saafremt den ved Ligningen (31) definerede Funktion $h(v)$ tilfredsstiller Uligheden

$$h(v) < \psi(v)$$

for alle Værdier af v. Af særlig Interesse er det Tilfælde, hvor $h(v) = \psi(v)$ i et endeligt Antal Punkter i Intervallet $\frac{\pi}{4} > v > -\frac{\pi}{4}$, medens $h(v) < \psi(v)$ for alle andre Værdier af v. Vi skal se at vore Konvergensbetingelser i dette Tilfælde kan noget præciseres. Lad os først betragte følgende Exempel:

$$H(z) = t^{2z}.$$

For hvilke Værdier af t kan denne Funktion fremstilles ved vore Rækker? En nødvendig Betingelse for at Gauss' Række konvergerer er, at Rækkens Led konvergerer mod Nul, altsaa at

$$\lim_{n \to \infty} \frac{\triangle^{2n} H(-n)}{\sqrt{n}\, 2^{2n}} = 0.$$

Man har nu

$$\triangle^{2n} H(-n) = \left(t - \frac{1}{t}\right)^{2n}.$$

En nødvendig Betingelse for Konvergens er altsaa, at $\left|t - \frac{1}{t}\right| \leq 2$. Kurven

$$\left|t - \frac{1}{t}\right| = 2$$

bestaar af de to i Fig. 2 angivne Cirkler:

$$|t-1| = \sqrt{2}, \qquad |t+1| = \sqrt{2}$$

med Radius $\sqrt{2}$ og med Centrum respektive i Punkterne $+1$ og -1. Hvis t er beliggende i det Indre af et af de to skraverede Omraader, saa er $\left|t - \frac{1}{t}\right| < 2$, absolut Konvergens foreligger altsaa i dette Tilfælde. Hvis t er beliggende uden for de skraverede Omraader, saa er $\left|t - \frac{1}{t}\right| > 2$ og Rækkerne følgelig divergente. Vi vil nu først søge Maximum af t^{2z}, naar t gennemløber Kontouren $AFCBA$. Lad os sætte

$$t = 1 + \sqrt{2}\, e^{i\varphi}, \qquad z = r\, e^{iv}.$$

Vi har da paa Buen AFC

$$t^{2z} = e^{r\lambda(\varphi)},$$

hvor

$$\lambda(\varphi) = \cos v \log\left(3 + 2\sqrt{2}\cos\varphi\right) - 2 \sin v \arcsin \frac{\sqrt{2}\sin\varphi}{\sqrt{3 + 2\sqrt{2}\cos\varphi}}. \tag{47}$$

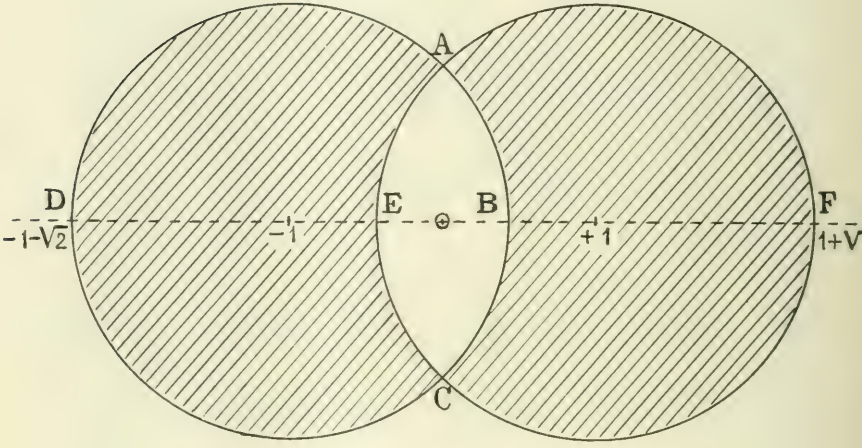


Fig. 2.

Differentieres med Hensyn til φ faas

$$\lambda'(\varphi) = -2\sqrt{2}\,\frac{\sin(v+\varphi) + \sqrt{2}\sin v}{3 + 2\sqrt{2}\cos\varphi}.$$

Hvis $\frac{3\pi}{4} > v > \frac{\pi}{4}$, saa er $\lambda' < 0$, fordi $\sqrt{2}\sin v > 1$. I Intervallet $\frac{3\pi}{4} > \varphi > -\frac{3\pi}{4}$ er $\lambda(\varphi)$ derfor aftagende, og den tager sin største Værdi i Punktet $\varphi = -\frac{3\pi}{4}$, nemlig

$$\lambda\left(-\frac{3\pi}{4}\right) = \pi \sin v.$$

Hvis $-\frac{\pi}{4} > v > -\frac{3\pi}{4}$, saa er $\lambda' > 0$, fordi $-\sqrt{2}\sin v > 1$. I Intervallet $\frac{3\pi}{4} > \varphi > -\frac{3\pi}{4}$ er $\lambda(\varphi)$ derfor voksende, og den tager sin største Værdi i Punktet $\varphi = \frac{3\pi}{4}$, nemlig

$$\lambda\left(\frac{3\pi}{4}\right) = -\pi \sin v.$$

Hvis $\frac{\pi}{4} \geq v \geq -\frac{\pi}{4}$, saa forsvinder λ' i eet og kun eet Punkt i Intervallet $\frac{3\pi}{4} > \varphi > -\frac{3\pi}{4}$, nemlig for den Værdi af φ, som tilfredsstiller Ligningen

$$\sin(v + \varphi) + \sqrt{2}\sin v = 0.$$

Man ser let, at $\lambda(\varphi)$ antager sin største Værdi i dette Punkt. Af den sidste Ligning afleder vi nu at

$$\cos\varphi = \cos v\sqrt{\cos 2v} - \sqrt{2}\sin^2 v,$$
$$\sin\varphi = -\sin v\sqrt{\cos 2v} - \sqrt{2}\sin v\cos v,$$

hvor $\sqrt{\cos 2v}$ antages positiv. Men heraf følger, at

$$3 + 2\sqrt{2}\cos\varphi = \left(\sqrt{\cos 2v} + \sqrt{2}\cos v\right)^2,$$
$$\frac{\sqrt{2}\sin\varphi}{\sqrt{3 + 2\sqrt{2}\cos\varphi}} = -\sqrt{2}\sin v.$$

Substituerer vi nu disse Udtryk i Ligningen (47), saa ser vi, at Maximum af $\lambda(\varphi)$ er den ved Udtrykket (23) definerede Funktion $\psi(v)$.

Hvis endelig $\pi \geq |v| > \frac{3\pi}{4}$ saa er

$$\lambda(\varphi) < \psi(v).$$

Lader vi t variere paa Buen ABC, saa finder vi samme Majorantudtryk blot med den Forskel, at de to sidstnævnte Intervaller har byttet Rolle. Sammenfatter vi disse Resultater, saa følger heraf, at

$$|t^{2z}| < e^{r\psi(v)},$$

naar t beskriver Kontouren $AFCBA$. Den angivne Maximalværdi naas i eet og kun eet Punkt paa Kurven. Dette Punkt er A eller C, hvis $\frac{\pi}{4} < |v| < \frac{3\pi}{4}$, men hvis v ligger uden for dette Interval, er det et fra A og C forskelligt Punkt.

Lad nu t være et fast Punkt paa den nævnte Kontour, Punkterne A og C undtagne. For at fixere Tanken kan vi antage, at t ligger paa Buen AFC, altsaa at

$$t = 1 + \sqrt{2}\, e^{i\varphi}, \quad \frac{3\pi}{4} > \varphi > -\frac{3\pi}{4}.$$

Man har da

$$|t^{2z}| = e^{r\mu(v)},$$

hvor

$$\mu(v) = \cos v \log\left(3+2\sqrt{2}\cos\varphi\right) - 2\sin v \arcsin\frac{\sqrt{2}\sin\varphi}{\sqrt{3+2\sqrt{2}\cos\varphi}},$$

Vi har set, at

$$\mu(v) \leq \psi(v),$$

og at Lighedstegnet kun gælder for een Værdi af v i Intervallet $\frac{\pi}{4} > v > -\frac{\pi}{4}$, nemlig for $v = \alpha$, hvor α bestemmes af Ligningen

$$\sin(\alpha+\varphi) + \sqrt{2}\sin\alpha = 0.$$

Udtrykker vi φ ved α, saa kan $\mu(v)$ skrives saaledes

$$\mu(v) = \cos v \log\left(\sqrt{\cos 2\alpha} + \sqrt{2}\cos\alpha\right)^2 + 2\sin v \arcsin\left(\sqrt{2}\sin\alpha\right).$$

Ved Differentiation faas heraf

$$\mu'(v) = -\sin v \log\left(\sqrt{\cos 2\alpha} + \sqrt{2}\cos\alpha\right)^2 + 2\cos v \arcsin\left(\sqrt{2}\sin\alpha\right).$$

Man har nu

$$\psi(v) = \cos v \log\left(\sqrt{\cos 2v} + \sqrt{2}\cos v\right)^2 + 2\sin v \arcsin\left(\sqrt{2}\sin v\right),$$

$$\psi'(v) = -\sin v \log\left(\sqrt{\cos 2v} + \sqrt{2}\cos v\right)^2 + 2\cos v \arcsin\left(\sqrt{2}\sin v\right).$$

Altsaa er $\mu(\alpha) = \psi(\alpha)$, $\mu'(\alpha) = \psi'(\alpha)$

og $$\mu(v) < \psi(v)$$

for alle andre Værdier af v.

Jeg antager nu, at den hele Funktion $H(z) = H(re^{iv})$ er saaledes beskaffen, at i Nærheden af et vist Punkt $v = \alpha$ i Intervallet $\frac{\pi}{4} > v > -\frac{\pi}{4}$ gælder Ulighederne

$$\begin{aligned} &|H(z) - H(-z)| < e^{r\mu(v)} r^{\beta_1}, \\ &|H(z) + H(-z)| < e^{r\mu(v)} r^{\beta_2} \end{aligned} \qquad |v - \alpha| < \eta$$

for $r > r_0$, og at for øvrigt

$$h(v) < \psi(v) \quad \text{for } v \gtrless \alpha.$$

Ved Undersøgelse af Restleddet R_{2n+1} kommer det da blot an paa Integralet

$$Q_n' = \int_{\alpha-\eta}^{\alpha+\eta} e^{-r\psi(v)} r^{-1} |H_1(re^{iv})| \frac{dv}{\cos 2v}.$$

Vi betegner med β det største af Tallene β_1 og $\beta_2 - 1$. Man kan da bestemme en Konstant C saaledes at

$$Q_n' < C \int_{\alpha-\eta}^{\alpha+\eta} r^{\beta} e^{-r(\psi(v)-\mu(v))} \frac{dv}{\cos 2v}. \tag{48}$$

Nu er

$$\mu''(v) = -\mu(v),$$

$$\psi''(v) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2v}} - \psi(v),$$

altsaa

$$\psi''(\alpha) - \mu''(\alpha) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2\alpha}}.$$

Vi udvikler $\psi - \mu$ efter Potenser af $v - \alpha$ og finder da

$$\psi(v) - \mu(v) = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\cos 2\alpha}} (v-\alpha)^2 + \cdots$$

Vælger vi η tilstrækkelig lille, saa kan vi finde en positiv Konstant c saaledes at

$$\psi(v) - \mu(v) > \frac{c\,(v-\alpha)^2}{\sqrt{\cos 2\,v}} \quad \text{for } |v-\alpha| < \eta.$$

Vi tænker os endvidere η valgt saa lille at

$$\frac{\pi}{4} > \alpha + \eta > \alpha - \eta > -\frac{\pi}{4}.$$

Af (48) følger da

$$\begin{aligned} Q_n' &< C_1\, n^{\beta} \int_{\alpha-\eta}^{\alpha+\eta} e^{-cn\,(v-\alpha)^2}\, dv \\ &= C_1\, n^{\beta} \int_{-\eta}^{+\eta} e^{-cnv^2}\, dv \\ &= C_1\, n^{\beta-\frac{1}{2}} \int_{-\eta\,\sqrt{n}}^{+\eta\,\sqrt{n}} e^{-cv^2}\, dv \\ &< C_1\, n^{\beta-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-cv^2}\, dv \end{aligned}$$

Hvis $\beta < \frac{1}{2}$, saa vil altsaa Q_n' og følgelig ogsaa R_{2n+1} konvergere mod Nul, naar $n \to \infty$. Stirling's Række er altsaa konvergent, hvis

$$\beta_1 < \tfrac{1}{2}, \quad \beta_2 < \tfrac{3}{2}.$$

Paa samme Maade ser man, at Bessel's Række konvergerer, hvis

$$\beta_1 < \tfrac{3}{2}, \quad \beta_2 < \tfrac{1}{2},$$

og at Gauss' Række konvergerer, hvis

$$\beta_1 < \tfrac{1}{2}, \quad \beta_2 < \tfrac{1}{2}.$$

Hvis der i Intervallerne $\frac{\pi}{4} > |v| > 0$, $\pi \geq |v| > \frac{3\pi}{4}$ findes et endeligt Antal Punkter α af den nævnte Beskaffenhed, saa skal de tilsvarende Uligheder naturligvis være opfyldt for ethvert saadant Punkt.

Sætter man i Gauss' Række $H(z) = t^{2z}$, saa faar man

$$t^{2z} = 1 + \binom{z}{1} t\left(t - \frac{1}{t}\right) + \binom{z}{2}\left(t - \frac{1}{t}\right)^2 + \binom{z+1}{3} t\left(t - \frac{1}{t}\right)^3 \cdots \Bigg| + \binom{z+n-1}{2n}\left(t - \frac{1}{t}\right)^{2n} + \binom{z+n}{2n+1} t\left(t - \frac{1}{t}\right)^{2n+1} + \cdots \Bigg| \quad (49)$$

Af Stirling's Række faar man ligesaa

$$t^{2z} + t^{-2z} = 2 \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z^2(z^2 - 1^2) \cdots (z^2 - (s-1)^2)}{(2s)!} \left(t - \frac{1}{t}\right)^{2s}, \quad (50)$$

$$t^{2z} - t^{-2z} = \left(t + \frac{1}{t}\right) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{z(z^2 - 1^2) \cdots (z^2 - s^2)}{(2s+1)!} \left(t - \frac{1}{t}\right)^{2s+1}. \quad (51)$$

Og af Bessel's Række faas endelig

$$t^{2z} + t^{-2z} = \left(t + \frac{1}{t}\right) \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(z^2 - (\frac{1}{2})^2)(z^2 - (\frac{3}{2})^2) \cdots (z^2 - (s - \frac{1}{2})^2)}{(2s)!} \left(t - \frac{1}{t}\right)^{2s}, \quad (52)$$

$$t^{2z} - t^{-2z} = 2z \sum_{s=0}^{\infty} \frac{(z^2 - (\frac{1}{2})^2)(z^2 - (\frac{3}{2})^2) \cdots (z^2 - (s - \frac{1}{2})^2)}{(2s+1)!} \left(t - \frac{1}{t}\right)^{2s+1}. \quad (53)$$

Af hvad vi lige har sagt fremgaar, at disse Rækker konvergerer og fremstiller de angivne Funktioner, saafremt t er beliggende paa Kontouren $AFCBA$, Punkterne A og C undtagne. Funktionen $t^{2z} \pm t^{-2z}$ har nemlig to Punkter α af den nys angivne Beskaffenhed og for alle andre Værdier af v er

$$h(v) < \psi(v).$$

I alle Punkter paa Kontouren $AFCBA$ er nu

$$\left| t - \frac{1}{t} \right| = 2$$

og i hele det af denne Kontour begrændsede skraverede Omraade er

$$\left| t - \frac{1}{t} \right| < 2.$$

Men heraf følger, at de fem sidste Ligninger er gyldige i hele dette Omraade. Men de er ogsaa kun gyldige i dette Omraade. Hvis nemlig t er beliggende i Gebetet $AECDA$, saa er Rækkerne ganske vist konvergente, men de fremstiller ikke de paa venstre Side angivne Funktioner, thi Rækkerne bliver enten uforandrede eller ændrer Fortegn, naar t erstattes med $-t$. Hvis t ligger helt udenfor de to skraverede Omraader, saa er

$$\left| t - \frac{1}{t} \right| > 2$$

og Rækkerne følgelig divergente. Hvis endelig t ligger i Punkterne A eller C, saa reducerer (50) sig til Ligningen (45), og (53) reducerer sig til Ligningen (46). Disse to Ligninger er altsaa gyldige ogsaa for $t = \pm i$. Dette gælder derimod ikke om de tre andre Ligninger.

Forelagt paa Mødet den 4. November 1921.
Færdig fra Trykkeriet den 13. Januar 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 4.

THE PRINCIPLE OF THE SPECIFIC INTERACTION OF IONS

BY

J. N. BRØNSTED

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1921

1. Introduction.

While on the basis of the theory of complete dissociation of the strong electrolytes [1] the thermodynamic properties of salt solutions are fairly satisfactorily accounted for by making the electrical forces arising from the net charges of the ions responsible for the deviations of such solutions from the ideal state, the total ion concentration here appearing as the predominating factor, a more detailed examination of activity coefficients especially by means af solubility measurements [2] has shown the activity of ions to depend very markedly on their individual nature and also to be distinctively influenced by the nature of the salt solution serving as solvent. It seems to the writer, therefore, that further progress in this field can be expected only by a thorough study of those individual properties of the ions.

In recent papers Mac Innes [3] and Harned [4] have given interesting contributions to the question of the activities of separate ions. The first principles introduced by Mac Innes that the activity of the cation and anion in the same solution may differ from one another does not conflict

[1] For litterature see Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).
[2] Brønsted og Agnes Petersen, ibid. **43**, (1921).
[3] Mac Innes, ibid **41**, 1086 (1919).
[4] Harned, ibid. **42**, 1808 (1920).

with previous views because the assumption of equality of the activity coefficients has been used only as a conscious approximation in order to simplify the question in hand. The second principle, that the activity of the chloride ion, at any given concentration, is independent of the cation associated with it, and especially the more generalized form of this principle suggested by Harned is, however, of much more questionable nature.

This principle stated by the authors as »the principle of the independent activity coefficients of the ions« involves the necessity that a certain ion dissolved in slight amounts in various salt solutions of the same concentration should possess the same activity coefficients independent of the nature of the solvent. This, however, can not be true because the solubility of a slightly soluble salt varies largely when passing from one solvent to another. Measurements made in this laboratory show the departure for a uni-univalent salt in two uni-univalent solvents to amount in many cases to 10 p. ct. in 0.1 N solutions. Of course if the concentration decreases this departure will likewise decrease, but only for the reason that activity coefficients with decreasing concentration generally approach the same ideal value. It is a consequence of the results referred to above, that the activity coefficient of an ion is to a similar extent a function of the nature of this ion itself and of the solvent containing it.

The incorrectness of the principle, however, appears most strikingly by the following thermodynamic reasoning: In a mixture of n_1, n_2, n_3 .... molecules with the activities ξ_1, ξ_2, ξ_3, ... and the activity coefficients f_1, f_2, f_3, ... the equation

$$\sum n_1 d\ln \xi_1 = \sum n_1 d\ln n_1 + \sum n_1 d\ln f_1 = 0$$

holds thermodynamically[1], and the numbers of molecules being constant is reduced to

$$\sum n_1 d \ln f_1 = 0.$$

This equation shows that when a salt solution is gradually changed into another salt solution of the same concentration and the activity coefficients, according to the principle, remain constant, the same will be the case with the activity of the solvent. All salt solutions of the same concentration must, therefore, have the same freezing point involving again the same activity coefficient for all ions independent of their nature. The principle of the independent activity coefficients, therefore, end in the assumption of equal activity coefficients for all ions. This thermodynamic result shows clearly that this principle can not be true[2].

[1] Se section 8 of this paper.

[2] In a recent interesting paper Lewis and Randall (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 1112 (1921)) have given a complete treatment of the theory of ion activities, in which the principle here in question is accepted and extended by introducing a new conception the ionic strength. In spite of the obvious importance to be attached to the results resting upon the application of this conception, the conclusions of these authors as regards the problem here at hand are hardly compatible with the extensive amount of experimental material now available. It does not agree for instance with the fact found by Brønsted and Agnes Petersen (Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, (1921) that in the case of polyvalent ions the electric type is of marked influence upon the solubility. It seems as if this inconsistance may at least partly arise from the fact that the solubility of rather soluble salts was made a basis of the conclusions. Evaluating solubility data for activity determination in various solvents is only possible in a region of somewhat higher concentration than that corresponding to the solubility of the saturating salt in pure water. In the case of thallous chloride f. inst. the solubility of which is 0.016 in pure water, the apparent steep convergence of the curves corresponding to the various solvents (Fig. 4 p. 1134) does not involve a similar disappearence of the individualities of the solvents, but simply indicates the gradual approach of the composition of the saturated solutions to pure thallous chloride solutions. If a supposed much less soluble modification of *Tl Cl* could be employed we would certainly find appreciable

The principle of the independent activity coefficients is based on a conjectured relation between activity and electric conductivity of ions. Without going into details respecting the availability of such a relation, the present writer wishes to emphasize the advantage of making thermodynamically related phenomena such as freezing-points, solubilities and electromotive forces a basis for calculations of activity and osmodic coefficients. By associating experimental results from these various fields of investigation it seems to be possible to reach a more detailed survey of the thermodynamic properties of solutions particularly as regards the problem of the mutual electric interaction of the ions and their salting out effect.

The possibility of interpreting the properties of salt solution from this point of view has already been touched in a previous article [1]. The object of the present paper is to prove that the activity coefficient of an ion is made up of several factors, partly depending upon properties belonging to the medium partly upon an interaction between the ion concerned and the ions of the solvent and it will show moreover that simple means are available for determining experimentally the ratio between these separate coefficients.

This problem is most simply attacked by confining ourselves to a consideration of solutions in which the total ion concentration is kept constant so that no change in the primary Milner-effect will confuse the picture of the changing peculiarities. On the other hand a thorough treatment of this problem must include the effect of changing con-

differences at 0.016 N concentration. Not too much weight, therefore, can be given to the complete agreement of the low concentration data extrapolated in Table XIX. The above mentioned thermodynamic argument applies of course unvariably in the case of the generalised principles.

[1] Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 761 (1920).

centration as well. In this respect the chief object will be to represent the peculiarities in such a form that they will vanish uniformly as the concentration approaches zero. This question of the concentration effect will however be reserved for a following publication.

2. The Complex Nature of the Activity Coefficients.

In a recent article [1] a great number of examples showed that equally strong solutions of various uni-univalent salts dissolve slightly soluble metal ammonia salts in largely varying proportions. For instance in the case of oxalotetrammine cobaltic tetranitro diammine cobaltiate the following solubilities s were found at 0°:

Solvent	s
0.1 n *Na*-formate	0.00128
0.1 n *K*-formate	0.00132
0.1 n *K*-chloride	0.00137
0.1 n *K*-nitrate	0.00141

where the first and the last numbers differ about 10 per cent.

The simplest way to account for such diversities would be to ascribe these diversities to a certain dissolving power peculiar to each solvent analogous to what has been assumed in the case of non-electrolytes dissolved in solutions of various salts. It is obvious, however, that conditions as simple as these do not prevail in the case of dissolved ions, because dissolving powers calculated in this way vary pronouncedly from one saturating salt to another.

This is shown by a good many data in the paper quoted above. It also appears clearly from the fact that the solubilities of various sparingly soluble salts are influenced quite

[1] Bronsted and Agnes Petersen. Journ. Amer. Soc. **43**, (1921).

differently by the same solvent as exhibited for instance by the following data for oxalo tetrammine cobaltic tetranitrodiammine cobaltiate (*Ox-N*) and cesium tetrarhodanodiammine chromiate (*Cs-R*) at 20°:

	s_0	s	s/s_0
Ox-N	0.00266	0.00372	1.40
Cs-R	0.00263	0.00323	1.23

s_0 and s here indicating the solubility in pure water and 0.1 *n* KNO_3 respectively. In spite of the nearly identical values of the solubilities of these two salts in water the solubilities in 0.1 KNO_3-solutions differ largely.

These facts force us to assume certain effects of interaction between the ions in addition to the effect of the dissolving power or salting out effects, peculiar to each salt solution. We must again assume both of these effects to results from isolated causes due to the two ions constituting the solvent salt. We must therefore represent the activity coefficient of a dissolved ion as a product of 4 separate coefficients namely 2 coefficients of interaction and 2 »salting out« coefficients.

In order to give these ideas a mathematical form the following notations will be used:

Activity coefficients in general . . . . . f
— — of the ion K^- in general . . . . . f_K
— — — K^+ in $NaCl$ solution $f_{K(NaCl)}$
Coefficients of interaction in general . . . . . f_i
— — of the ion K^+ influenced by Na^+ . . . . . $f_{K(Na)}$
— — K^+ influenced by Cl^- . . . $f_{K(Cl)}$
Salting out coefficients in general . . . . . f_u
— — of the ion K . . . . . $f_{(K)}$

Ratio of activity coefficients in general ..... r_f
— coefficients of interaction in general.... r_i
— salting out coefficients general ..... r_u

Furthermore we put:

$$\frac{f_{K(NaCl)}}{f_{K(LiCl)}} = r_{K(NaCl/LiCl)}$$

$$\frac{f_{K(Cl)}}{f_{K(NO_3)}} = r_{K(Cl/NO_3)}$$

$$\frac{f_{(K)}}{f_{(Na)}} = r_{(K\,Na)}$$

By *K, Na* .... and *Cl, NO_3* .... is here meant not only potassium, sodium .... chloride and nitrate ions but generally various cations and anions respectively.

By means of the above assumption regarding the complex nature of the activity coefficient we can express the activity coefficient for instance for the *K*-ions as follows:

$$f_{K(NaCl)} = f_{K(Na)} f_{K(Cl)} f_{(Na)} f_{(Cl)} \qquad (1)$$

While the coefficient of interaction is determined by the nature of the ions of both the solute and the solvent salt, the salting out coefficients obviously has a more general character, as it depends merely upon the solvent itself.

3. The Principle of the Specific Interaction of Ions.

Various considerations have led the writer to conclude, that the above expression (1) for the activity coefficient of an ion can be largely simplified namely by introducing what we shall call the principle of the specific interaction of ions. This principle may be stated as follows:

In a dilute salt solution of constant total concentration ions will be uniformly influenced by ions of their own sign.

We can therefore write:

$$f_{K(K)} = f_{K(Na)} = f_{Cl(Cl)} = f_{Cl(NO_3)} = k \qquad (2)$$

k being a constant depending only upon the concentration. For the present purpose, when we are comparing solutions of the same concentration it can be equated unity. We then obtain the following fundamental equations as a complete statement of our principles:

$$\left.\begin{aligned} f_{K(KCl)} &= f_{K(Cl)} f_{(K)} f_{(Cl)} \\ f_{K(NaCl)} &= f_{K(Cl)} f_{(Na)} f_{(Cl)} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

That this simplification is allowable becomes probable from a theoretical point of view when we remember that the individual deviations of salts in dilute solutions are mainly due to secondary electric forces [1] determined by the size and structure of the ions and the number and positions of the separate electric charges of which the net charge is composed. In the case of ions of the same sign the repelling forces will tend to keep them apart and therefore — in dilute solution — to annihilate secondary effects perceptible only when the ions have sufficiently approached one another.

Experimental indications of the validity of the above principles is furnished by some electric measurement [2] concerning the activity coefficient of the cloride ion in 0.1 n potassium chloride and potassium nitrate solutions. In spite of the chloride dissolving, on an average, about 4 p. ct. less of slightly soluble salts than the nitrate the activity coefficient of Cl^- by means of these measurements was found only 1 p. ct. higher in the cloride than in the nitrate solutions. From this result we draw the inference that the activity coefficient of anions vary very little when passed

[1] Brønsted, Journal Amer. Chem. Soc. **42**, 781 (1920).

[2] Brønsted, K. Danske Vid. Selsk. Math.-fys. Medd. **3** Nr. 9 (1920).

from one solution to another having the same cation. These observations allow us to derive the above principle as a probable conclusion.

For fully establishing the principle, however, the most simple and the most direct way would be to utilize solubility data furnished by slightly soluble salts in salts solutions, as solvents. It is the object of the following chapters to present the results achievable from such an examination and to show the conclusions they are leading to for the theory of solutions in general.

4. Introduction of the Theory of the Complex Nature of the Activity Coefficients and of the Principle of the Specific Interaction of Ions in the Theory of Solubility of Salts in Heteroionic Salt Solutions.

In no other field are the individualities of salt solutions more pronouncedly exhibited than in the field of solubility of sparingly soluble salts in solutions of other salts as solvents. According to our theory these individualities are due partly to a peculiar avidity between ions of opposite sign represented by the coefficients of interaction partly to a specific dissolving power exerted by the ions of the solvent and represented by the salting out coefficients.

In order to avoid too much abstraction and complicated notations the principles stated above will be introduced by using, as far as possible, the symbols of well-known salts to represent the various types.

Thus for instance by $AgCl$ and $PbCl_2$ we shall denote uni-univalent and uni-bivalent salts with a common anion, by KCl and KNO_3, salts having a cation in common etc.

Let s_{AgCl}, P_{AgCl} and Π_{AgCl} stand for solubility, stoichiometric solubility product and thermodynamic solubility

product respectively of $AgCl$ then using for the activity coefficients the notation suggested in the foregoing section we can write in the case of a KNO_3-solution saturated with $AgCl$:

$$\Pi_{AgCl} = P_{AgCl} f_{Ag(KNO_3)} f_{Cl(KNO_3)} \tag{4}$$

or introducing our principles by means of:

$$\left.\begin{aligned} f_{Ag(KNO_3)} &= f_{Ag(NO_3)} f_{(K)} f_{(NO_3)} \\ f_{Cl(KNO_3)} &= f_{Cl(K)} f_{(K)} f_{(NO_3)} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

the following equation:

$$\Pi_{AgCl} = s^2_{AgCl(KNO_3)} f_{Ag(NO_3)} f_{Cl(K)} f^2_{(K)} f^2_{NO_3} . \tag{6}$$

In the case of an equally strong $NaNO_3$-solution as solvent we obtain analogously:

$$\Pi_{AgCl} = s^2_{AgCl(NaNO_3)} f_{Ag(NO_3)} f_{Cl(Na)} f^2_{(Na)} f^2_{(NO_3)} \tag{7}$$

and combining (6) and (7):

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = \left(\frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} \tag{8}$$

which by means of (5) can be rewritten as follows:

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = \left(\frac{f_{Cl(NaNO_3)}}{f_{Cl(KNO_3)}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{9}$$

Introducing for the solubility ratio the symbol R and also the r from section 2 by means of

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = R_{AgCl(KNO_3/NaNO_3)} \tag{10}$$

Equations (8) and (9) are transformed into:

$$R_{AgCl(KNO_3/NaNO_3)} = r^{\frac{1}{2}}_{Cl(Na/K)} r_{(Na/K)} \tag{11}$$

$$R_{AgCl(KNO_3/NaNO_3)} = r^{\frac{1}{2}}_{(NaNO_3/KNO_3)} r^{\frac{1}{2}}_{(Na/K)} \tag{12}$$

Since the coefficients belonging to the Ag^+ and NO_3^--ions

do not enter into these equations we are obviously justified in making the following deduction that when using as solvents equally strong solutions with an anion in common the solubility ratio shown by a slightly soluble uni-univalent and heteroionic salts depends only on the anion of the saturating salt and the cations of the two solvents. According to this theory we shall therefore find for instance:

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = \frac{s_{AgCl(KClO_3)}}{s_{AgCl(NaClO_3)}} = \frac{s_{TlCl(KNO_3)}}{s_{TlCl(NaNO_3)}}.$$

As an analogous rule it is evident that when the two solvents possess a common cation we can also write:

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(KClO_3)}} = \left(\frac{f_{Ag(ClO_3)}}{f_{Ag(NO_3)}}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{f_{(ClO_3)}}{f_{(NO_3)}} = \left(\frac{f_{Ag(KClO_3)}}{f_{Ag(KNO_3)}}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{f_{(ClO_3)}}{f_{(NO_3)}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

or

$$\frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(KClO_3)}} = \frac{s_{AgCl(NaNO_3)}}{s_{AgCl(NaClO_3)}} = \frac{s_{AgIO_3(KNO_3)}}{s_{AgIO_3(NaNO_3)}}.$$

It is not difficult to extend these results to cases in which the saturating salts is of a higher type. If we consider Luteo cobaltic chromate for instance, the symbol of which is $L_2(CrO_4)_3$ (L standing for the Luteo ion $Co(NH_3)_6$) the following equations are obtained:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{s_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(NaNO_3)}} &= \left(\frac{f_{CrO_4(Na)}}{f_{CrO_4(K)}}\right)^{\frac{3}{5}} \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} \\
\frac{s_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(NaNO_3)}} &= \left(\frac{f_{CrO_4(NaNO_3)}}{f_{CrO_4(KNO_3)}}\right)^{\frac{3}{5}} \left(\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}}\right)^{\frac{2}{5}} \\
\frac{s_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(KCl)}} &= \left(\frac{f_{L(Cl)}}{f_{L(NO_3)}}\right)^{\frac{2}{5}} \frac{f_{(Cl)}}{f_{(NO)}} \\
\frac{s_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(KCl)}} &= \left(\frac{f_{L(KCl)}}{f_{L(KNO_3)}}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{f_{(Cl)}}{f_{(NO_3)}}\right)^{\frac{3}{5}}
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

or
$$\left.\begin{aligned} R_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3/NaNO_3)} &= r^{\frac{3}{5}}_{CrO_4(Na/K)}\ r_{(Na/K)} \\ R_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3/NaNO_3)} &= r^{\frac{3}{5}}_{CrO_4(NaNO_3/KNO_3)}\ r^{\frac{2}{5}}_{(Na/K)} \\ R_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3/KCl)} &= r^{\frac{2}{5}}_{L(Cl/NO_3)}\ r_{(Cl/NO_3)} \\ R_{L_2(CrO_4)_3(KNO_3/KCl)} &= r^{\frac{2}{5}}_{L(KCl/KNO_3)}\ r^{\frac{3}{5}}_{(Cl/NO_3)} \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

From the form of these equations we learn that the above rule for uni-univalent saturating salts holds true also when saturating salts of higher types are employed. The solubility ratio is obviously independent of the common ion of the solvents and also of the nature of the ion of opposite sign in the saturating salts as far as saturating salts of the same type are considered. It is very important to note, however, that the form of the equations varies with the type of the saturating salt, as this fact enables us to compute the values of r_i and r_u separately.

We preferably carry out this calculation by means of a special example applying for instance Equation (14) to the three salts 1. oxalotetrammine cobaltic tetranitrodiammine cobaltiate (OxN):

$$[Co(NH_3)_4\,C_2O_4]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$$

2. Xantho cobaltic tetranitrodiammine cobaltiate (XN_2):

$$[Co(NH_3)_5\,NO_2]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$$

and 3. Luteo cobaltic tetranitrodiammine cobaltiate (LN_3):

$$[Co(NH_3)_6]\ [Co(NH_3)_2(NO_2)_4)]_3$$

each containing the same univalent anion and a uni-, bi- and trivalent cation respectively. Application of Equation (14) gives in the three cases for the solubility ratio R using, KNO_3 and $NaNO_3$ as solvents:

$$R_I = R_{OxN(KNO_3/NaNO_3)} = r^{\frac{1}{2}}_{N(Na/K)}\ r_{(Na/K)} \quad (15)$$

$$R_{II} = R_{NN_2(KNO_3/NaNO_3)} = r^{3}_{N(Na/K)}\ r_{(Na/K)} \qquad (16)$$

$$R_{III} = R_{LN_3(KNO/NaNO_3)} = r^{4}_{N(Na/K)}\ r_{(Na/K)} \qquad (17)$$

From two of these equtions the ratio of interaction $r_{N(NaK)}$ and the salting out ratio $r_{(Na/K)}$ can obviously be determined by means of the experimentally ound solubility ratios R_I, R_{II} and R_{III}. For the ratio of interaction we obtain:

$$r_i = r_{(Na/K)} = \left(\frac{R_{II}}{R_I}\right)^6 = \left(\frac{R_{III}}{R_I}\right)^4 = \left(\frac{R_{III}}{R_{II}}\right)^{12} \qquad (18)$$

and for the salting out ratio:

$$r_u = r_{(Na/K)} = \frac{R_I^4}{R_{II}^3} = \frac{R_I^3}{R_{III}^2} = \frac{R_{II}^9}{R_{III}^3} \qquad (19)$$

showing the ratios R_I, R_{II} and R_{III} to be correlated also.

According to Equation (3) the ratio of the two activity coefficients $r_f = \frac{f_{N(NaNO_3)}}{f_{N(KNO_3)}}$ is given by

$$r_f = r_i\, r_u \qquad (19\,a)$$

and is thus determinable from the same solubility ratios.

Corresponding results are easily obtained when other types of saturating salts are considered.

By these equations our principles have been given such a form that they can be subjected to a direct experimental test.

It may be expected, perhaps, that the r_u-value derivable by means of (19) or analogous equations should obtain also in the case of non-electrolytes as saturating substances here representing directly the solubility ratio. This would indeed be the case if no interaction between ions and neutral molecules occurred. According to H. v. EULER[1] neutral

[1] Zeitschr. f. phys. Ch. **31**, 360 (1899), Zeitschr. f. Electrochemie **23**, 192 (1917).

substances in many cases exhibit the same solubility ratio in two solvents, a fact which is found consistent with the above assumption. Further inquiry in this field, however, shows deviations to exist, which in certain cases are very considerable, and we are therefore necessitated to assume a kind of interaction between ions and neutral molecules too. This however is generally slight, compared with the action between ions of opposite sign.

When utilizing argon or an other inert gas as saturating substance a peculiar interaction would probably be precluded, and we should therefore expect the ratio of solubility of such a substance in two solutions to be identical with the r_u for these solvents found in the described way.

5. Experiments Covering Solubilities in Heteroionic Solvents.

a) Experiments of minor accuracy. Most of the experimental material referred to in this section was produced for other purposes than that of verifying the above principles, and it is but moderately accurate.

In the first place experiments were available concerning some xantho cobaltic and chloropentammine cobaltic salts namely:

Xantho-cobaltic tetrarhodano diamminechromiate . . (XR_2)
— — nitro — cobaltiate . . (XN_2)
Chloropentammine cobaltic tetrarhodano diammine chromiate . . . . . (PR_2)
Chloropentammine cobaltic tetranitro diammine cobaltiate . . . . . (PN_2)

using uni-univalent salt solutions as solvents. The results are given in Tabels I and II.

Table I. Solubility of XR_2 and XN_2 in 0.2 Molal Salt Solutions at 0° and 20°.

Solvent	XR_2, t = 0°	XR_2, t = 20°	XN_2, t = 0°	XN_2, t = 20°
H_2O	0.000392	0.001284	0.000311	0.000992
$Na\,CHO_2$	629	1950	570	1692
$K\,CHO_2$.	667	2040	629	1824
$Na\,Cl$ . .	680	2097	621	1823
$K\,Cl$	723	2193	682	1952
$Na\,NO_3$.	746	2228	. . .	. . .
$K\,NO_3$ . .	790	2325	. . .	. . .

Table II. Solubility of PR_2 and PN_2 in 0.2 Molal Salt Solutions at 0° and 20°.

Solvent	PR_2, t = 0°	PR_2 t = 20°	PH_2 t = 0°	PN_2 t = 20°
H_2O	. . .	. . .	0.001731	0.000637
$Na\,CHO_2$	0.000477	0.001516	325	1100
$KC\,HO_2$.	510	1592	363	1207
$Na\,Cl$ . . .	524	1627	353	1187
$K\,Cl$	548	1702	393	1291

By means of these figures the solubility ratios have been calculated and are collected in Table III.

Table III. Ratios of Solubitity of XR_2, XN_2, PR_2, and PN_2, in Various 0.2 Molal Solvents.

Solvent	t = 0°		t = 20°	
	XR_2	PR_2	XR_2	PR_2
$KCHO_2/Na\,CHO_3$.	1.060	1.069	1.046	10.50
$K\,Cl/Na\,Cl$	1.063	1.046	1.046	1.046
$KNO_3/Na\,NO_3$ . . .	1.059	. .	1.044	.
K^+/Na^+ mean . . .	1.059		1.046	

Solvent	t = 0°		t = 20°	
	XN_2	PN_2	XN_2	PN_2
$KCHO_2/NaCHO_2$.	1.103	1.119	1.078	1.099
$KCl/NaCl$.	1.098	1.115	1.071	1.088
K^+/Na^+ mean. . .	1.109		1.084	
	XR_2	XN_2	XR_2	XN_2
$NaCl/NaCHO_2$. .	1.081	1.090	1.076	1.077
$KCl/KCHO_2$	1.083	1.087	1.075	1.070
Cl^-/CHO_2^- mean	1.085		1.075	
	XR_2		XR_2	
$NaNO_3/NaCHO_2$. .	1.186		1.143	
$KNO_3/KCHO_2$	1.183		1.140	
NO_3^-/CHO_2^- mean	1.184		1.142	
	PR_2	PN_2	PR_2	PN_2
$NaCl/KCHO_2$. . . .	1.098	1.086	1.073	1.079
$KCl/KCHO_2$.	1.074	1.084	1.071	1.070
Cl^-/CHO_2^- mean	1.086		1.073	

The figures in this table furnish a good verification of the principle of the specific interaction of the ions. The agreement of the figures within each group in the tables shows that the action between ions of the same sign hardly surmounts the possible experimental error. The results may be stated in the following way by means of Equation (14):

Table IV.

	t = 0°	t = 20°
$r^{\frac{2}{3}}_{R(Na/K)}\, r_{(Na/K)}$	1.059	1.046
$r^{\frac{2}{3}}_{N(Na/K)}\, r_{(Na/K)}$	1.109	1.084
$r^{\frac{1}{3}}_{X(HCOO/Cl)}\, r_{(HCOO/Cl)}$.	1.085	1.075
$r^{\frac{1}{3}}_{X(HCOO/NO_3)}\, r_{(HCOO/NO_3)}$	1.184	1.142
$r^{\frac{1}{3}}_{P(HCOO/Cl)}\, r_{(HCOO/Cl)}$.	1.086	1.073

These figures show that the coefficients of interactions may differ very markedly from one another. The relative action of $Na^{\cdot}$ and $K^{\cdot}$ is thus seen to be about 7 p. ct. higher for the N^{-} than for the R^{-}-ion. The r-coefficients themselves can not be calculated from these figures since salts of only one single type are employed as saturating salts. With rise of the temparature the peculiarity diminishes and the ratios approach unity.

In the following tables are given the results of some further experiments covering cecium tetrarhodano diammine chromiate and cecium tetranitro diammine cobaltiate in various solvents.

Table V. Solubility of *CsR* and *CsN* in Various Solvents at 0°.

Solvent	*CsR*	*CsN*
H_2O	0.000789	0.00532
$NaCHO_2$, 1 mol.	831	785
$NaNO_3$, 1 mol	1365	1268
$Mg(NO_3)_2$, 0,5 mol.	1356	1113
$MgSO_4$, 0,5 mol.	973	815

Table VI. Ratios of Solubility of *CsR* and *CsN* in Various Solvents at 0°.

Solvent	*CsR*	*CsN*	Mean
$NaNO_3/NaCHO_2$	1.64	1.62	1.63
$Mg(NO_3)_2/MgSO_4$	1.39	1.37	1.38
$NaNO_3/Mg(NO_3)_3$	1.01	1.14	...

The agrement found here between the ratios in solvents with a common cation and the disagreement between the ratios in solvents with a common anion verifies closely the rule of the specific action of the ions and the ab-

sence of any action between ions of the same sign. This is the more remarkable as in this case the increase in solubility is very high on account of the high concentration of the solvents employed.

The results of a series of measurements covering the four salts *Cs* tetrarhodano chromiate (*CsR*), *Co*-tetranitrocobaltiate (*CsN*) and the corresponding oxalotetramine cobaltic salts (*OxR* and *OxN*) in which nitrates and chlorides of potassium and sodium were employed as solvents, are tabulated below.

Table VII. Solubility of *CsN*, *OxN*, *CsR* and *OxR* in 0.1 Salt Solutions at 20°

Solvent	*CsN*	*OxN*	*CsR*	*OxR*
H_2O	0.01713	0.002659	0.002629	0.001366
0.1 KNO_3. .	2092	3723	3233	1813
0.1 $NaNO_3$	2055	3615	3182	1786
0.1 KCl . .	2021	3647	3110	1771
0.1 $NaCl$.	1987	3531	3072	1737

Table VIII. Solubility Ratios of *CsN* *CsR*, *OxN* and *OxR* in 0.1 Mol. Solutions of Alkali Nitrates and Chlorides and Water at 20°.

Solvent	*CsN*	*OxN*	*CsR*	*OxR*
0.1 KNO_3. .	1.222	1.400	1.230	1.327
0.1 $NaNO_3$	1.200	1.360	1.210	1.307
0.1 KCl . . .	1.180	1.372	1.183	1.296
0.1 $NaCl$. .	1.162	1.328	1.168	1.271

Table IX. Solubility Ratios of *CsN*, *OxN*, *CsR* and *OxR* in alkali Nitrates and Chorides at 20°.

Solvents	*CsN*	*CsR*	
KNO_3/KCl . .	1.036	1.040	$r^{\frac{1}{2}}_{Cs(Cl/NO_3)}\, r_{(Cl/NO_3)} = 1.036$
$NaNO_3/NaCl$	1.033	1.036	

Solvents	*OxN*	*OxR*	
KNO_3/KCl . .	1.021	1.024	$r^{\frac{1}{2}}_{Ox\,(Cl/NO_3)}\, r_{(Cl/NO_3)} = 1.024$
$NaNO/NaCl$	1.024	1.028	

	CsN	*OxN*	
$KNO_3/NaNO_3$	(1.018)	1.030	$r^{\frac{1}{2}}_{N(Na/K)}\, r_{(Na/K)} = 1.030$
$KCl/NaCl$ . . .	(1.016)	1.030	

	CsR	*OxR*	
$KNO_3/NaNO_3$	1.017	1.015	$r^{\frac{1}{2}}_{R(Na/K)}\, r_{(Na/K)} = 1.016$
$KCl/NaCl$ . . .	1.013	1.019	

The two figures in brackets are evidently too low, perhaps due to the fact that the solid *CsN* takes up some *KN* from the solution to form a solid mixture. Such a behaviour may be expected because the crystals are very similar, certainly isomorphic and the solubility of the same order of magnitude. This, however, will not interfere with the other values if, as we must assume, KNO_3 and KCl behave uniformly. In the case of the corresponding tetrarhodano chromiates an analogous phenomenon is precluded by the widely differing solubilities of the potassium and cecium salt of this anion[1].

Otherwise, as shown by table X the agreement between the figures in each group justifies the conclusion that also in this case we have a good verification of the principles to be tested.

Finally we may add the results of some measurement with praseo salts.

As the purity of these salts could not be tested in the usual way on account of their instability the data in question are of minor value. Still a conclusion confirmatory to

[1] Later experiments have shown that a similar effect is still perceptible in this system. The ratios 1.017 and 1.013 in Table IX are therefore certainly somewhat too low.

our principle may be drawn from them. Pi^- indicates the picrate ion and Rh^- the thiocyanate ion.

Table X. Solubility of Praseo Salts in Various Solvents at t = 0°

Solvent	$PrRh$	$PrNO_3$	$PrJO_3$	$PrPi$
0.1 KCl....	0.00358	0.00500	0.00571	0.000295
0.1 $NaCl$ ..	353	4835	568	2855
0.1 $KClO_3$..	3645	...	579	...
0.1 $NaClO_3$.	3605	...	576	...
0.05 KCl ...	0.003355	0.00458	0.00525	0.000274
0.05 $NaCl$...	332	451	524	266
0.05 $KClO_3$..	339	...	531	...
0.05 $NaClO_3$	337	...	528	...
H_2O.....	0.00282	0.00386	0.00441	0.00212

Table XI. Ratios of Solubility of Praseo Salts in 0.1 Molal Alkali Chlorides and Chlorates at 0°.

Solvents	$PrRh$	$PrJO_3$	
$KClO_3/KCl$.....	1.017	1.013	$r^{\frac{1}{2}}_{Pr(Cl/ClO_3)}\, r_{(Cl/ClO_3)} = 1.016$
$NaClO_3/NaCl$...	1.021	1.013	
	$PrRh$		
$KCl/NaCl$..	1.014		$r^{\frac{1}{2}}_{Rh\,(Na/K)}\, r_{(Na/K)} = 1.011$
$KClO_3/NaClO_3$..	1.008		
	$PrJO_3$		
$KCl/NaCl$.....	1.005		$r^{\frac{1}{2}}_{JO_3(Na/K)}\, r_{(Na/K)} = 1.005$
$KClO_3/NaClO_3$.	1.005		

The very slight difference found between the solubility of $PrJO_3$ in *K*- and *Na*-solvents agrees with the fact that solutions of potassium and sodium iodates are materially

alike in respect to their osmotic properties as shown by Jahn [1] and Hall and Harkins [2]. The relation here referred to between osmotic coefficients and activity is derived on the basis of our principle in section 8.

b. Experiments of higher accuracy. A series of experiments is begun in this laboratory for the purpose of securing very accurate data for verifying our principles. All these data will be reserved for a special publication. Only a few results may be stated here in order to show the accuracy obtainable and the exactness with which our principles hold.

0.1 N solutions of potassium and sodium nitrate served as solvents: The saturating salts contained the univalent tetranitro cobaltiate anion $Co(NH_3)_2(NO_2)_4^-$. The cations and the corresponding solubility ratios are given in the following table.

Table XII. Solubility Ratios s_{KNO_3}/s_{NaNO_3} of Various Tetranitrodiammine Cobaltiates at 20°.

Cation	s_{KNO_3}/s_{NaNO_3}
Oxalo tetrammine cobaltic	1.0339
Silver	1.0343
Tetramethyl-ammonium	1.0340
Carbonato-tetrammine cobaltic	1.0324
	$R_I = 1.0339$
Chloropentammine cobaltic	1.0411
Xantho cobaltic	1.0414
	$R_{II} = 1.0413$
Triethylene diammine cobaltic	1.0450
Aquo pentammine cobaltic	1.0465
	$R_{III} = 1.0458$

[1] Z. physik. Chem. **59**, 37 (1907).

[2] Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2669 (1916).

By means of Equations (15)—(17) we can compute the R when introducing $r_i = 1.0476$ and $r_u = 1.0101$. The R-values thus calculated are given in Table XIII together with those found.

Table XIII.

	R found	R calculated
R_I	1.0339	1.0339
R_{II}	1.0413	1.0419
R_{III} ...	1.0459	1.0460

The agreement leaves nothing to be desired.

6. Application of the Theory to Solutions in Homoionic Solvents.

The solubility of a uni-univalent salt in a homoionic salt solution is determined by

$$H_{AgCl} = P_{AgCl(KCl)} f_{Ag(K)} f_{Ag(Cl)} f_{Cl(K)} f_{Cl(Cl)} f^2_{(K)} f^2_{(Cl)} \quad (20)$$

where the same notation is used as in section 3. Introducing the principles of the specific interaction we can write

$$\left.\begin{aligned} H_{AgCl} &= P_{AgCl(KCl)} f_{Ag(Cl)} f_{Cl(K)} f^2_{(K)} f^2_{(Cl)} \\ H_{AgCl} &= P_{AgCl(NaCl)} f_{Ag(Cl)} f_{Cl(Na)} f^2_{(Na)} f^2_{(Cl)} \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

and therefore

$$\left(\frac{P_{AgCl(KCl)}}{P_{AgCl(NaCl)}}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} . \quad (22)$$

Putting

$$\left(\frac{P_{AgCl(KCl)}}{P_{AgCl(NaCl)}}\right)^{\frac{1}{2}} = R_{AgCl(KCl/NaCl)} \quad (23)$$

and introducing the same coefficients as in the foregoing section we obtain:

$$R_{AgCl(KCl/NaCl)} = r^{\frac{1}{2}}_{Cl(Na/K)} \; r_{(Na/K)} \; r^{\frac{1}{2}}_{Cl(NaCl/KCl)} \; r^{\frac{1}{2}}_{(Na/K)} \quad (24)$$

in full analogy to the corresponding equation (12) in the case of heteroionic solvents.

If the saturating salt has the composition $L_2(CrO_4)_3$ and is dissolved in the two solvents K_2CrO_4 and Na_2CrO_4 the following equation is obtained

$$\left(\frac{P_{L_2(CrO_4)_3(K_2CrO_4)}}{P_{L_2(CrO_4)_3(Na_2CrO_4)}}\right)^{\frac{1}{5}} = \left(\frac{f_{CrO_4(Na)}}{f_{CrO_4(K)}}\right)^{\frac{3}{5}} \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} \tag{25}$$

or

$$\left.\begin{aligned} R_{L_2(CrO_4)_3(K_2CrO_4/Na_2CrO_4)} &= r^{\frac{3}{5}}_{CrO_4(Na/K)}\ r_{(Na/K)} = \\ &= r^{\frac{3}{5}}_{CrO_4(Na_2CrO_4/K_2CrO_4)}\ r^{\frac{2}{5}}_{(Na/K)} \end{aligned}\right\} \tag{26}$$

also fully analogous to the corresponding equation (14).

The ratios of interaction and the salting out ratios are of course determinable from Equations (25)—(26) in just the same way as from Equations (13) and (14) in the case of heteroionic solvents. Equations (15)—(19) are therefore also valid for homoionic solvents, the only difference being that when heteroionic solvents are used R represents directly the solubility ratio while in the case of homoionic solvents as stated above it means the nth root of the ratio of solubility products, n being the total number of ions contained in one molecule of the saturating salt. As in Equations (22)—(26) all coefficients belong to the ions of the solvent itself dissolution of homoionic solutes leads directly to a determination of the interaction of ions in the salt solutions employed as solvents.

7. Experiments Covering Solubilities in Homoionic Solvents.

In order to examine the theoretical results reached in the foregoing section a series of measurements was carried out with cobalt ammonia salts dissolved in homoionic solvents. The saturating salts employed contained the follow-

ing complex ions: oxalo-tetrammine cobaltic (*Ox*): $[Co(NH_3)_4 C_2O_4]^+$, chloropentammine cobaltic ([*Cl*]): $[Co(NH_3)_5 Cl]^{++}$, bromo-pentammine cobaltic ([*Br*]) $[Co(NH_3)_5 Br]^{++}$, luteo cobaltic (*L*) $[Co(NH_3)_6]^{+++}$, oxalo dinitro diammine cobaltiate ion (*On*) $[Co(NH_3)_2 (NO_2)_2 C_2O_4]^-$, and the solvents were 0.1 molal solutions of KNO_3, $NaNO_3$, *KCl* and *NaCl*. The temperature of the experiment was 0° and the same method was used as stated in the earlier communication. The result of the measurements are given in the following tables.

Table XIV, Solubility of Nitrates in KNO_3- and $NaNO_3$-Solutions at 0°.

Saturating Salt	0.1 KNO_3	0.1 $NaNO_3$	P_{KNO_3}/P_{NaNO_3}	R
$OxNO_3$	0.000816	0.000777	1.051	1.025
$[Cl](NO_3)_2$	0.00397	0.00367	1.092	1.030
$L(NO_3)_3$	0.00493	0.00450	1.131	1.031

Table XV. Solubility of Clorides in *KCl*- and *NaCl*-Solutions at 0°.

Saturating Salt	0.1 *KCl*	0.1 *NaCl*	P_{KCL}/P_{NaCl}	R
OxCl	0.00581	0.00570	1.020	1.010
$[Cl]Cl_2$	0.000610	0.000593	1.029	1.010
$[Br]Cl_2$	0.000220	0.000213	1.033	1.008

Table XVI. Solubility of *KOn* in KNO_3 and *KCl*-Solutions at 0°.

	0.1 KNO_3	0.1 *KCl*	P_{KNO_3}/P_{KCl}	R
KOn	0.00380	0.00351	1.086	1.042

Table XVII. Solubility of *NaOn* in $NaNO_3$ and *NaCl*-Solutions at 0°.

	0.1 $NaNO_3$	0.1 *NaCl*	P_{NaNO}/P_{NaCl}	R
NaOn	0.00972	0.00928	1.051	1.025

R denotes — as explained p. 25 — the nth root of the ratio of solubility products n being the number of ions of each salt. In order to calculate the ratios of interaction and the salting out ratios from these data we use Equations (18) and (19) shown to be valid in the case of homoionic solvents also, R_I, R_{II}, and R_{III} corresponding to biionic, triionic and tetraionic solutes respectively.

1. Calculation of the ratio of interaction and the salting out ratio for 0.1 molal KNO_3 and $NaNO_3$-solutions. We have found (Table XIV)

$$R_I \ldots = 1.025$$
$$R_{II} \quad = 1.030$$
$$R_{III} \ldots = 1.031$$

Introducing these values in (18) and (19):

$$r_i = r_{NO_3(Na/K)} = \left(\frac{R_{II}}{R_I}\right)^6 = \left(\frac{R_{III}}{R_I}\right)^4$$

and

$$r_u = r_{(Na\ K)} = \frac{R_I^4}{R_{II}^3} = \frac{R_I^3}{R_{III}^2}$$

we obtain as the most fitting values of r_i and r_u

$$r_i = 1.028$$
$$r_u = 1.011$$

Again inserting these values in Equation (20), (21) and (22) we calculate the R-values tabulated below together with the experimental values of R.

Table XVIII. Comparison of R-values for KNO_3 and $NaNO_3$ solutions.

	Found	Calcul.
R_I ...	1.025	1.025
R_{II} ...	1,030	1.030
R_{III} ...	1.031	1.032

showing that the adopted values of r_i and r_u agrees excellently with the experiment.

2. Calculation of the ratio of interaction and the salting out ratio for 0.1 molal solutions of *KCl* and *NaCl*. The calculation is carried out quite similarly. Introducing the most fitting values:

$$r_i = r_{Cl(Na\,K)} = 1.000$$
$$r_u = r_{(Na/K)} = 1.010$$

we obtain the figures in Table XIX.

Table XIX. Comparison of R-values for *KCl* and *NaCl*-Solutions.

	Found	Calcul.
R_I	1.010	1.010
R_{II}	1.009	1.010

The figures for R_{II}, 1.009 is taken as the mean of the values 1.010 and 1.008 for $[Cl]\,Cl_2$ and $[Br]\,Cl_2$ respectively. On account of the higher solubility of $[Cl]\,Cl_2$ the corresponding R_{II}-value is certainly more accurate with this salt and considering this fact the agreement between R-values found and calculated becomes complete.

3. Significance of the above agreement. The above calculations led to two independent determinations of $r_u = r_{(Na/K)}$ at 0° namely:

$$r_{(Na\,K)} = 1.011$$
$$r_{(Na/K)} = 1.010$$

using nitrates and chlorides respectively as solvents. In the previous section the same value 1.010 was found at 20° by means of tetranitro-diammine cobaltiate dissolved

in alkali nitrates solutions. We find thus through these measurements that the sodium ion has a salting out effect about 1.0 p. ct. larger than the potassium ion at 0.1 N solution. It is very desirable to test the scope of the present theory by further examinations in the same direction using as solvents various salt solutions with a common ion and salts of various types as solutes. It is interesting to note, that the salting out effect of 0.1 *N* solutions of *K*- and *Na*-ion towards non-electrolytes differ in several cases by about the same amount. However, as explained in the foregoing by using non-electrolytes as saturating substances we can not assume the $r_{(Na/K)}$ to be precisely determined.

For the ratio of interaction we found:

$$r_{NO_3(Na/K)} = 1.028$$
$$r_{Cl(Na/K)} = 1.000$$

While the chlorine ion is acted upon equally by *K*- and *Na*-ions we see the nitrate ion to have an almost 3 p. ct. higher avidity for K^+ than for Na^+.

The ratio of activity coefficients can now be calculated by means of Equation (19a)

$$r_f = r_i \, r_u$$

yielding for the activity ratio of the nitrate ion

$$r_{NO_3(NaNO_3/KNO_3)} = 1.028 \cdot 1.011 = 1.039$$

while for the chlorine ion correspondingly:

$$r_{Cl(NaCl/KCl)} = 1.000 \cdot 1.011 = 1.011.$$

The activity coefficient of the nitrate ion is thus about 4 p. ct. higher in a 0.1 *N* solution of $NaNO_3$ than in a KNO_3-solution of the same concentration, while in the case of the chlorides the corresponding figure for the clorine ion is about 1 p. ct.

8. Inter-Relation between Activity and Osmodic Coefficients and between Solubility and Freezing Point.

Already in the first paper quoted above an interdependency between solubility and freezing point was suspected based on the fact that solvents having a small freezing point lowering generally proved of high dissolving power towards slightly soluble salts and vice versa. A simple relation, however, could not be found, because the ratio of dissolving power of two solvents vary with the nature of the saturating salt. This question is readily solved by introducing the principle of the specific interaction of ions in connection with a general thermodynamic treatment of the relation between activity and osmotic coefficients in a mixed solution of constant total concentration.

The general relation[1]

$$\sum c_1 \, d\ln \xi_1 = d\eta \tag{27}$$

where c_1 and ξ_1 stand for the concentration and the activity of the first ion, η for the osmotic concentration, and $\sum c_1 = c$ is the total ion concentration, forms a basis for such treatment.

Introducing in this equation $\xi_1 = c_1 f_1$ and $\eta = c\varphi$ and assuming c to be constant we obtain

$$\sum c_1 \, d\ln c_1 + \sum c_1 \, d\ln f_1 = c d\varphi \tag{28}$$

or

$$\sum c_1 \, d\ln f_1 = c d\varphi \tag{29}$$

If we now consider a mixed solution of KCl and $NaCl$ in which $\frac{c_{NaCl}}{c_{KCl}} = \frac{x}{1-x}$ we can write:

$$c_{NaCl} = \frac{c}{2} x,$$

[1] Brønsted. Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, (761) 1920.

$$c_{KCl} = \frac{c}{2}(1-x)\,,$$

$$c_{Cl} = \frac{c}{2}$$

and thus

$$x\,dlnf_{Na} + (1-x)\,dlnf_{K} + dlnf_{Cl} = 2d\varphi \qquad (30)$$

by which the activity coefficient of the ions in the mixed solutions are thermodynamically correlated to the osmotic coefficient.

We shall now introduce the principle of the specific interaction of ions. Since, according to this, the coefficients of interaction of the cations are unchanged when the solution gradually changes from a KCl to a $NaCl$-solution because the only interacting ion Cl^- is present in constant concentration, the change in f_K and f_{Na} is due to the changing salting out effect alone. We, therefore, can put

$$dlnf_K = dlnf_{Na} = dlnf_u \qquad (31)$$

and

$$dlnf_u + dlnf_{Cl} = 2\,d\varphi \qquad (32)$$

or in integrated form

$$\varphi_{NaCl} - \varphi_{KCl} = \frac{1}{2}\,ln\,\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} + \frac{1}{2}\,ln\,\frac{f_{Cl(NaCl)}}{f_{Cl(KCl)}} \qquad (33)$$

or by means of (5)

$$\varphi_{NaCl} - \varphi_{KCl} = \frac{1}{2}\,ln\,\frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}} + ln\,\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}}\,. \qquad (34)$$

These equations can also be writen:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_{NaCl} - \varphi_{KCl} &= ln\,[r^{\frac{1}{2}}_{Cl(NaK)}\,r_{(Na/K)}] = \\ &= \frac{1}{2}\,ln\,[r_{Cl(NaClKCl)}\,r_{(Na/K)}]\end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

In the more general case of the two salts $Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$ we obtain by quite similar calculations:

$$2d\ln f_u + 3\,d\ln f_{SO_4} = 5d\varphi \tag{36}$$

$$\text{or } \varphi_{Al_2(SO_4)_3} - \varphi_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{3}{5}\ln\frac{f_{SO_4(Al_2(SO_4)_3)}}{f_{SO_4(Fe_2(SO_4)_3)}} + \frac{2}{5}\ln\frac{f_{(Al)}}{f_{(Fe)}} \tag{37}$$

and

$$\varphi_{Al_2(SO_4)_3} - \varphi_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{3}{5}\ln\frac{f_{SO_4(Al)}}{f_{SO_4(Fe)}} + \ln\frac{f_{(Al)}}{f_{(Fe)}} \tag{38}$$

yielding for instance for $MgCl_2$ and $CaCl_2$:

$$\left.\begin{aligned}\varphi_{MgCl_2} - \varphi_{CaCl_2} &= \frac{2}{3}\ln\frac{f_{Cl(MgCl_2)}}{f_{Cl(CaCl_2)}} + \frac{1}{3}\ln\frac{f_{(Mg)}}{f_{(Cl)}} = \\ &= \frac{2}{3}\ln\frac{f_{Cl(Mg)}}{f_{Cl(Ca)}} + \ln\frac{f_{(Mg)}}{f_{(Ca)}}\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

and for K_2SO_4 and Na_2SO_4

$$\left.\begin{aligned}\varphi_{Na_2SO_4} - \varphi_{K_2SO_4} &= \frac{1}{3}\ln\frac{f_{SO_4(Na_2SO_4)}}{f_{SO_4(K_2SO_4)}} + \frac{2}{3}\ln\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} = \\ &= \frac{1}{3}\ln\frac{f_{SO_4(Na)}}{f_{SO_4(K)}} + \ln\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}}\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

A relation between solubility and osmotic coefficients of the solvents is now easily arrived at by writing Equation (22) as follows:

$$\frac{1}{2}\ln\frac{P_{AgCl(KCl)}}{P_{AgCl(NaCl)}} = \frac{1}{2}\ln\frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}} + \ln\frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} \tag{41}$$

which by comparison with (34) gives:

$$\varphi_{NaCl} - \varphi_{KCl} = \frac{1}{2}\ln\frac{P_{AgCl(KCl)}}{P_{AgCl(NaCl)}} \tag{42}$$

The corresponding relation for the more general case of $L_2(SO_4)_3$ dissolved in $Al_2(SO_4)_3$ and $Fe_2(SO_4)_3$ solutions is

$$\varphi_{Al_2(SO_4)_3} - \varphi_{Fe_2(SO_4)_3} = \frac{1}{5}\ln\frac{P_{L_2(SO_4)_3\,Fe_2(SO_4)_3)}}{P_{L_2(SO_4)_3(Al_2(SO_4)_3)}} \tag{43}$$

The difference in osmotic coefficients, and therefore in freezing points, of two solutions with a common ion, is

thus computable from the solubility ratio of sparingly soluble salts possessing also the common ion of the solvents. And vice versa, solubility ratios can be calculated from freezing point measurements.

In a quite similar way solubility measurements in heteroionic solvents are utilizable for the same purpose. According to Equation (8) and (44)

$$ln \frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = \frac{1}{2} ln \frac{f_{Cl(Na)}}{f_{Cl(K)}} + ln \frac{f_{(Na)}}{f_{(K)}} \qquad (44)$$

and

$$ln \frac{s_{L_2(CrO_4)_3(Fe_2(SO_4)_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(Al_2(SO_4)_3)}} = \frac{3}{5} ln \frac{f_{CrO_4(Al)}}{f_{CrO_4(Fe)}} + ln \frac{f_{(Al)}}{f_{(Fe)}} \qquad (45)$$

and thus

$$ln \frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} = \varphi_{NaCl} - \varphi_{KCl} \qquad (46)$$

and

$$ln \frac{s_{L_2(CrO_4)_3(Fe_2(SO_4)_3)}}{s_{L_2(CrO_4)_3(Al_2(SO_4)_3)}} = \varphi_{Al_2(CrO_4)_3} - \varphi_{Fe_2(CrO_4)_3} \qquad (47)$$

Equation (42) can be tested by means of the solubility data from Tables (14)—(17) and available data of the freezing point lowerings of alkali nitrates and chlorides taken from the critical study of Noyes and Falk. The figures are collected in Table XX.

Table XX. Comparison of Freezing Point and Solubility Data.

$Salt_1$	$Salt_2$	$A_1 - A_2$	$\varphi_1 - \varphi_2$	P_2/P_1	$\frac{1}{2} ln P_2/P_1$
$NaNO_3$	KNO_3	0.090	0.024	1.051	0.025
$NaCl$	KCl	0.027	0.008	1.020	0.010
KCl	KNO_3	0.148	0.039	1.086	0.041
$NaCl$	$NaNO_3$	0.085	0.023	1.051	0,025

According to Equation (42) we have:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{P_2}{P_1} .$$

The figures in the 2nd and 4th column show this relation to be fulfilled very exactly and thus lends strong support to the theory on which these calculations are based.

9. Determination of the Liquid-Junction Potential on the Basis of our Principles.

The principles established in the preceding sections can clearly be utilized for estimating the liquid-junction potential in a galvanic cell.

If we want to determine the potential at the liquid junction:

$$0.1\ KNO_3 \mid 0.1\ NaNO_3$$

we add a little $AgNO_3$ and measure the cell:

$$Ag \left| \begin{array}{l|l} KNO_3 \quad 0.1 & NaNO_3 \ 0.1 \\ AgNO_3 \ 0.001 & AgNO_3 \ 0.001 \end{array} \right| \qquad \text{(I)}$$

the electromotive force of which is given by:

$$\pi_1 = RT \ln \frac{f_{Ag\,(NaNO_3)}}{f_{Ag\,(KNO_3)}} + \pi_d \qquad (48)$$

or according to our principles:

$$\pi_1 = RT \ln r_{(Na/K)} + \pi_d . \qquad (49)$$

Since $r_{(Na/K)}$, as shown, is determinable from solubility measurements we are in a position to calculate π_d from the electromotive force of the cell found.

Adding a little cloride to the two nitrate solutions we can build the following cell

$$Cl \left| \begin{array}{l|l} KNO_3 \ 0.1 & NaNO_3 \, 0.1 \\ KCl \, 0.001 & KCl \ 0.001 \end{array} \right| Cl \qquad \text{(II)}$$

yielding the electromotive force

$$\pi_2 = RT \ln \frac{f_{Cl(KNO_3)}}{f_{Cl(NaNO_3)}} + \pi_d$$

or

$$\pi_2 = -RT \ln [r_{(Na/K)} r_{Cl(Na/K)}] + \pi_d \qquad (50)$$

equally usable for estimation of π_d

Combining (49) and (50) we obtain

$$\frac{\pi_1 - \pi_2}{2} = RT \ln [r^{\frac{1}{2}}_{Cl(Na/K)} r_{(Na/K)}] \qquad (51)$$

or by introduction of (11):

$$\frac{\pi_1 - \pi_2}{2} = RT \ln \frac{s_{AgCl(KNO_3)}}{s_{AgCl(NaNO_3)}} \qquad (52)$$

showing an important relation to hold between solubility and electromotive force.

It is obvious that when r_u has been determined from solubility measurements and, therefore, π_d is computable by means of Equation (49) from measurements of the cell (I) then Equation (49) can be generally utilized for the determination of r_i, the ratios of interaction, inserting in the solutions various electrodes and adding small amounts of the corresponding salts.

Since for $r_{(Na/K)}$ the value 1.010 has been found above the liquid function potential in a cell like (I) containing potassium and sodium associated with the same anion is given by

$$\pi_d = \pi_1 - 0.00025 \text{ volt}$$

at 20°. The two π are here reckoned in the direction from K^+ to Na^+-solution.

Summary.

1. The activity coefficient of an ion is determined by two factors one of which is due to the salting out effect of the salt solutions serving as solvent and the other to electrical interaction between the said ions and the ions of the solvent.

2. Ions are uniformly influenced by ions of their own sign. Their activity coefficients depend, therefore, only upon the action of ions of opposite sign and the salting out effect of the solvent.

3. The salting out effect of a salt solution can be represented as a product of the salting out effects of the separate ions.

4. Simple relations regarding solubility in salt solutions at constant concentration are derived.

5. Metods for determining the ratios of salting out coefficients, coefficients of interaction and activity coefficients are given.

6. A thermodynamic relation between activity coefficients and osmotic coefficients in solutions of constant total concentration, and a relation between solubility and freezing point are derived.

7. A method for estimating liquid-junction potentials is found.

8. The theoretical conclusions in the paper are experimentally verified.

Den polytekniske Læreanstalts fysisk-kemiske Laboratorium.

Forelagt paa Modet den 18. November 1921.
Færdig fra Trykkeriet den 31. December 1921.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 5.

EN METODE TIL BESTEMMELSE AF DEN EFFEKTIVE MODSTAND I HØJFREKVENTE SVINGNINGSKREDSE

AF

P. O. PEDERSEN

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

Indledning.

Bestemmelsen af en Leders Modstand overfor Jævnstrøm hører til den elektriske Maaletekniks simpleste Opgaver og kan foretages med en meget høj Grad af Nøjagtighed. Helt anderledes stiller Forholdet sig ved den effektive Modstand overfor højfrekvente Strømme. Maalingen af denne hører stadig til de vanskeligere Opgaver og kan ikke udføres med nogen høj Grad af Sikkerhed, selv om Fremkomsten af bekvemme Generatorer for kontinuerlige, højfrekvente Strømme ogsaa i saa Henseende betyder et stort Fremskridt.

De ældre Metoder[1] byggede saa at sige alle paa V. Bjerknes' grundlæggende Arbejder over elektrisk Resonans i enkelte og i koblede Kredse.[2] Disse ældre Undersøgelser foregik ofte paa den Maade, at den undersøgte Kreds eller Oscillator gennem en Gnistudladning sattes i Svingning, og Forløbet af disse Svingninger undersøgtes da i en særlig Maalekreds, der som Regel var afstemt til Generatorkredsen og koblet ret løst til denne. Maalingerne foretoges hyppigst ved Hjælp af et Kvadrantelektrometer, hvis Udslag var proportionalt med Tidsintegralet af Spændingens Kvadrat. De

[1] E. Nesper: Die Frequenzmesser und Dämpfungsmesser der Strahlentelegraphie p. 165—238. (Leipzig. 1907).

[2] V. Bjerknes: (a). Dämpfung schneller electrischer Schwingungen, Wied.Ann. 44, p. 74. 1891.

(b). Ueber den zeitlichen Verlauf der Schwingungen im primären Hertzschen Leiter, Wied. Ann. 44, p. 513. 1891.

(c). Ueber electrische Resonanz, Wied. Ann. 55, p. 121. 1895.

fleste af de nyere Metoder[1] beror paa Anvendelsen af kontinuerlige, hojfrekvente Svingninger, der fra en særlig Generatorkreds gennem en passende Koblingsanordning bringes til at paavirke den undersøgte Kreds, der i dette Tilfælde ogsaa er den Kreds, hvori Maalingerne foregaar, altsaa tillige Maalekredsen. Om de Vanskeligheder, man møder, og de Forholdsregler, man maa iagttage ved Udførelsen af disse Maalinger, giver sidstnævnte Arbejde gode Oplysninger.

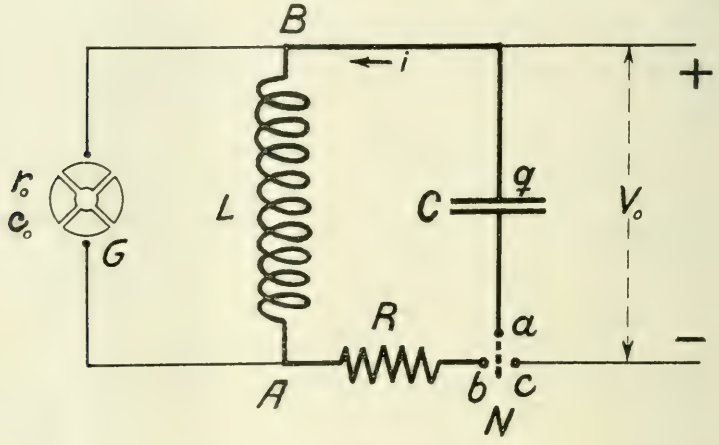


Fig. 1.

Fælles for alle de sidstnævnte Metoder er, at der benyttes en Generatorkreds, hvori der gaar Svingninger af den ønskede Frekvens, der gennem Kobling bringes til at indvirke paa Maalekredsen, som enten afstemmes fuldstændig til de nævnte Svingningers Frekvens eller gives en kendt Forstemning i Forhold til disse.

Det vilde i flere Henseender være en betydelig Fordel, om man kun havde at gore med selve den undersøgte Kreds og de i den foregaaende Svingninger, idet man blandt andet

[1] J. H. Dellinger: The Measurement of Radio Frequency Resistance. Proc. Inst. Rad. Eng. Vol. 7, p. 27—60. 1919.

i saa Fald vilde slippe for de Vanskeligheder, der skyldes Koblingen mellem Generatorkreds og Maalekreds.

For Svingningerne i en enkelt Kreds, bestaaende af Kondensatoren C, Selvinduktionen L og Modstanden R (se Fig. 1) gælder som bekendt

$$i = \frac{h^2}{\nu} V_0 C e^{-Kt} \sin \nu t = \frac{V_0}{\sqrt{\frac{L}{C} - \frac{R^2}{4}}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin\left(\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2}}\, t\right), \quad (1)$$

hvor $K = \frac{R}{2L}$, $h^2 = \frac{1}{LC}$, $\nu = \sqrt{h^2 - K^2}$, og hvor V_0 er den Spænding, hvortil Kondensatoren har været opladet ved Udladningens Begyndelse. Fig. 2 viser et Eksempel paa det ved Formel (1) bestemte Strømforløb.

For svagt dæmpede Kredse kan Formel (1) med stor Tilnærmelse skrives:

$$i = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}} e^{-Kt} \sin ht = V_0 \sqrt{\frac{C}{L}} e^{-\frac{R}{2L}t} \sin \frac{t}{\sqrt{LC}}. \quad (1')$$

Skal man bestemme Kredsens effektive Modstand R alene paa Grundlag af de af Kredsen selv udførte Svingninger uden Benyttelse af nogen Hjælpekreds, saa maa man paa en eller anden Maade benytte sig af de for selve Svingningernes Forløb karakteristiske Konstanter. Er f. Eks. $\frac{a_1}{a_2}$ Forholdet mellem to paa hinanden følgende Maksimalamplituder til modsat Side (se Fig. 2), saa har man

$$\frac{a_1}{a_2} = e^{\frac{\pi}{2} R \sqrt{\frac{C}{L}}},$$

eller

$$R = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{L}{C}} \log \text{nat} \frac{a_1}{a_2}. \quad (2)$$

Kender man L, C og Forholdet $\frac{a_1}{a_2}$, saa kan man heraf beregne R.

Denne Metode er anvendt af E. Rutherford[1] og J. Zenneck.[2] Forstnævnte bestemmer paa sindrig Maade Forholdet $\frac{a_1}{a_2}$ ved Hjælp af den højfrekvente Strøms magnetiske Indvirkning paa nogle i magnetisk Henseende mættede Staalnaale, medens sidstnævnte benytter sig af et Braunsk Rør til Bestemmelse af Forholdet mellem de paa hinanden føl-

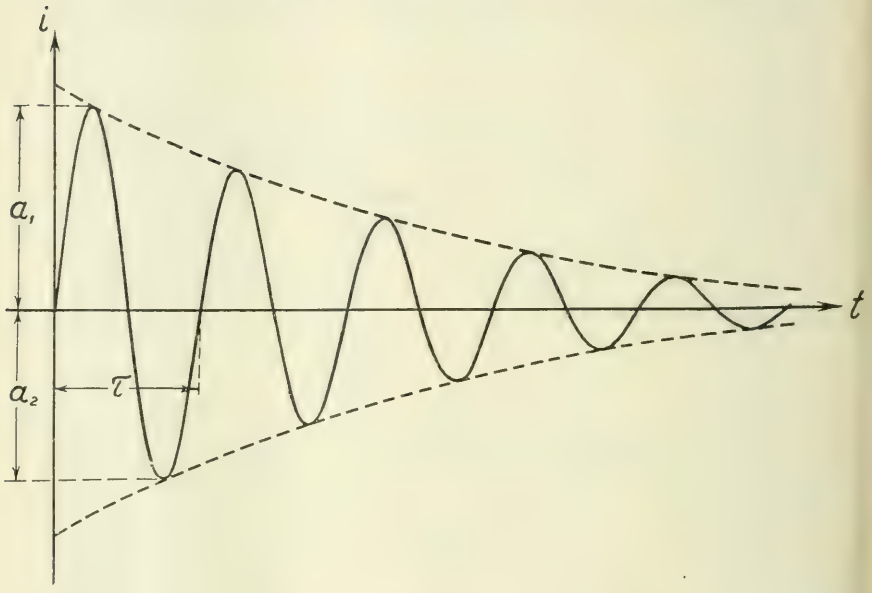


Fig. 2.

gende Maksimalamplituder af Spændingerne over Kondensatoren.

Begge de nævnte Metoder er dog ret besværlige og ikke særlig nøjagtige. Ingen af dem egner sig for meget svagt dæmpede Kredse.

Man kan imidlertid ogsaa paa anden Maade benytte sig

[1] E. Rutherford: A Magnetic Detector of Electrical Waves, and some of its Applications. Phil. Trans. A. Vol. 189, p. 1. 1897.

[2] J. Zenneck: Verfahren, um die Dämpfung elektrischer Schwingungen sichtbar zu machen. Ann. d. Phys. 7, p. 801. 1902.

af Svingningskurvens Forlob til Bestemmelse af R, og derved faa en Metode, der frembyder nogle Fordele i Sammenligning med de hidtil benyttede. Vi skal nu gaa over til Beskrivelsen at denne Metode, ved hvilken Maalingen foretages paa en Maade, der i flere Henseender ligner den af V. Bjerknes i Maalekredsen anvendte[1], men her er benyttet i direkte Tilknytning til den undersogte Kreds, hvad der frembyder meget betydelige Fordele.

1. Den benyttede Metode.

Vi vil paany betragte den i Fig. 1 viste Opstilling. Kondensatoren C, der forelobig forudsættes at være fri for Afledning, lades op til Spændingen V_0, naar Nøglen N befinder sig i Stillingen ac. Lægges derefter N over i Stillingen ab, saa vil Elektricitetsmængden CV_0 udlade sig i den med tykke Linier angivne Kreds, idet Stromforlobet som Funktion af Tiden er givet ved Formel (1). Spændingen mellem Punkterne A og B er da $L\frac{di}{dt}$. Tidsintegralet P af denne Spændings Kvadrat taget fra $t = 0$ til $t = \infty$ findes let at være

$$P = \int_0^\infty \left(L\frac{di}{dt}\right)^2 dt = \frac{{V_0}^2}{4K} = {V_0}^2 \frac{L}{2R}, \qquad (3)$$

eller

$$R = {V_0}^2 \frac{L}{2P}. \qquad (3')$$

Størrelsen P kan f. Eks. maales ved Hjælp af et Kvadrantelektrometer, G, indskudt mellem A og B, idet det ene modstaaende Kvadrantpar og Naalen forbindes til det ene af de to nævnte Punkter, det andet Kvadrantpar til det andet Punkt (se Fig. 1 og 3). Udslaget vil da være propor-

[1] V. Bjerknes: Wied. Ann. 44, p. 77. 1891. S. Lagergreen: Über elektrische Energieausstrahlung. Stockholm. 1902.

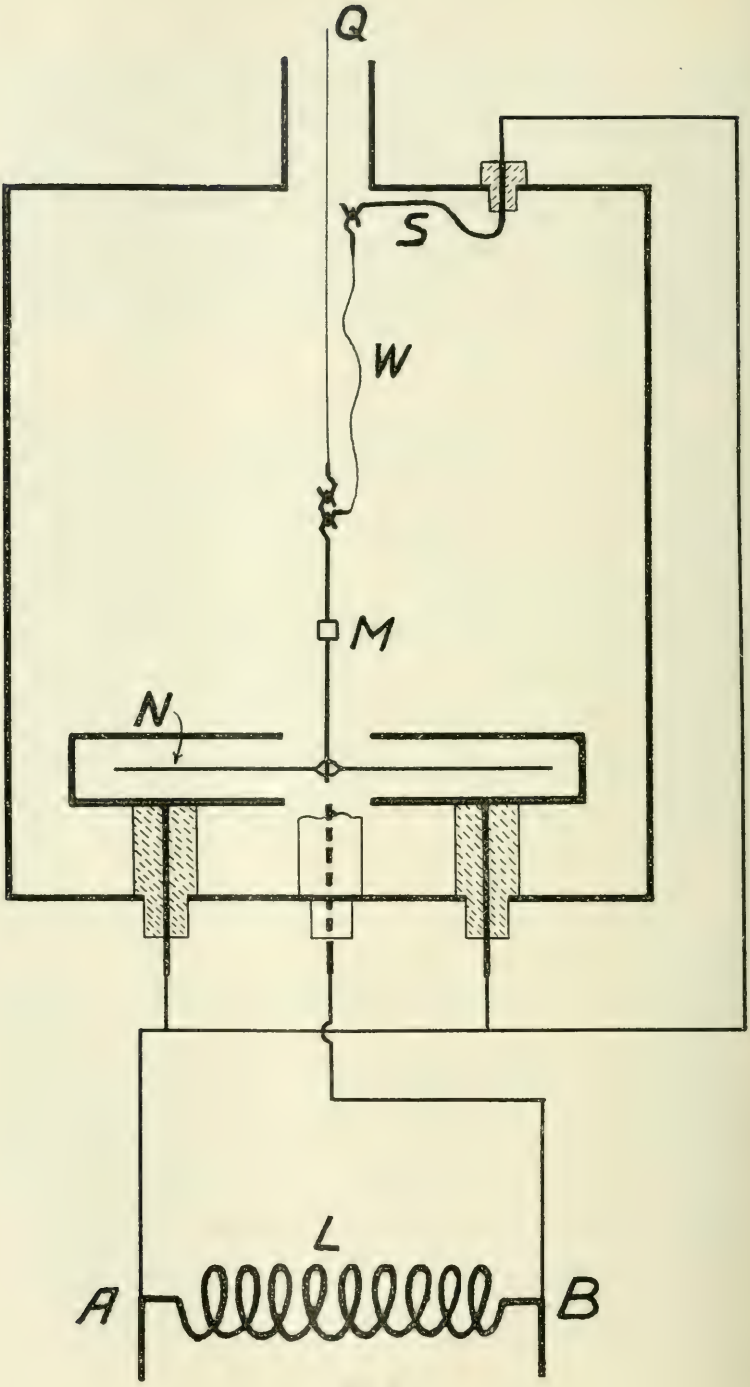


Fig. 3.

tionalt med P. Bestemmelsen af Proportionalitetsfaktoren kommer vi senere tilbage til.[1]

Kender man Værdierne af V_0, L og P, giver (3′) direkte Værdien af R.

Holdes V_0 og L konstante og indskydes en ekstra Modstand r i Kredsen, faaes, naar P' er den tilsvarende Værdi af P,

$$R + r = V_0^2 \frac{L}{2P'},$$

hvoraf i Forbindelse med (3′):

$$\frac{R+r}{R} = \frac{P}{P'}, \text{ eller } R = r\frac{P'}{P-P'}. \qquad (4)$$

Ved Hjælp af to Maalinger, een foretaget med, en anden uden Ekstramodstand i Kredsen, kan man saaledes bestemme R uden Kendskab til Værdierne af V_0, L eller af Elektrometrets ballistiske Følsomhed.

2. Undersøgelse af de mulige Fejlkilder.

Er der Afledning i Kondensatoren, vil denne tabe en Del af sin Ladning i den Tid, der hengaar fra, at N bryder Kontakten med c, til den danner Kontakt med b (se Fig. 1). Er Kondensatorens Afledning betydelig, og er Tiden mellem Kontaktbrydningen ved c og Kontaktslutningen ved b ikke meget kort, saa kan dette Forhold give Anledning til en kendelig Fejl. Som det vil fremgaa af det følgende,

[1] V. Bjerknes og S. Lagergreen benyttede et Kvadrantelektrometer, i hvilket et Par modstaaende Kvadranter var fjernet, og de to spændingsførende Ledninger var forbundne med hver sin af de to resterende Kvadranter, medens Naalen var ophængt isoleret. Paa denne Maade undgaar man den ledende Tilledning til Naalen og derved den senere nærmere omtalte Vanskelighed ved at gøre Modstanden i denne Tilledning tilstrækkelig lille. Det er hidtil ikke lykkedes os paa denne Maade at give Elektrometret tilstrækkelig Følsomhed samtidig med, at det besad den fornødne Stabilitet.

er det forbundet med visse Vanskeligheder at gøre det nævnte Tidsinterval meget kort. Derimod kan Fejlen praktisk talt elimineres ved den i Fig. 4 viste Anordning. Her er R_0 to store Modstande, der er indskudt mellem Spændingskilden og Kondensatoren. Modstandene R_0 er som sagt store, men deres Værdi skal paa den anden Side være forsvindende i Sammenligning med Kondensatorens Isolationsmodstand. Disse Betingelser vil det som Regel være let at opfylde.

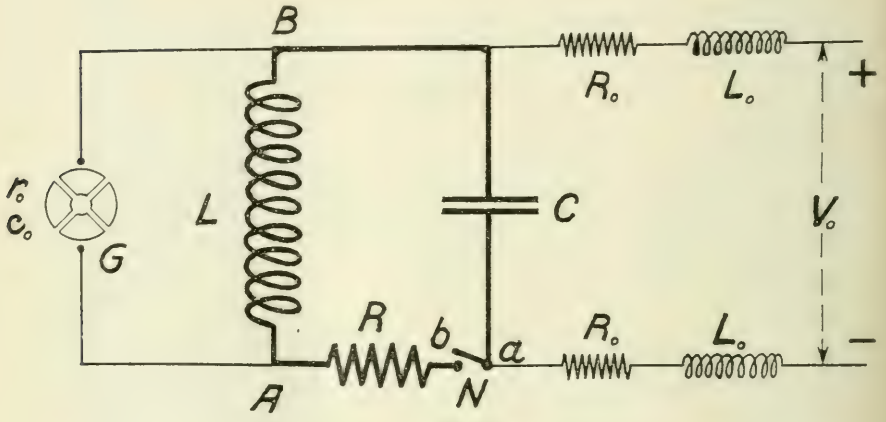


Fig. 4.

(Værdien af R_0 kan f. Eks. ligge mellem 1.10^5 og 1.10^6 Ohm). Spændingsledningerne kan da, som vist paa Figuren, forbindes permanent til C, idet der blot i Tilledningerne indskydes et Par store Selvinduktionsruller L_0, der hindrer Svingningerne i at forplante sig ud ad Spændingsledningerne.

Der vil ganske vist i dette Tilfælde, saa længe N er sluttet, gaa en konstant Strøm gennem L, hvis Styrke er givet ved $V_0/2R_0$. Er den ohmske Modstand af L lig med r', saa vil der som Følge heraf opstaa en Spændingsforskel paa $V_0 \cdot \frac{r'}{2R_0}$ mellem A og B. Er f. Eks. $V_0 = 400$ Volt, $R_0 = 200000$ Ohm og $r' = 1$ Ohm, og holdes Nøglen N

sluttet i 5 Sekunder, saa bliver den tilsvarende Værdi af (Spænding)^2·Tid $= p = 5.10^{-6}$ (Volt)^2·Sek.

Den til Svingningerne svarende Værdi af P bliver af Størrelsesordnen

$$P = 100 \text{ (Volt)}^2 \cdot \text{Sek.}$$

Den af Jævnstrømmen gennem L foraarsagede Fejl er derfor ganske betydningsløs.

Ved Udledningen af Formel (3) er der ved Bestemmelse af Spændingerne mellem A og B kun taget Hensyn til Selvinduktionen L, ikke til Rullens effektive Modstand. Man overbeviser sig dog let om, at den derved begaaede Fejl for alle ikke ekstra stærkt dæmpede Kredse er ganske betydningsløs.

Endelig er der Mulighed for, at den ikke ubetydelige Modstand r_0, der findes i Tilledningen til Kvadrantelektrometrets Naal, i Forbindelse med dens Kapacitet c_0 til det modstaaende Kvadrantpar paa to Maader kunde bevirke en kendelig Fejl, nemlig dels ved at forøge Kredsens Dæmpning, dels ved at reducere Spændingen paa Naalen.

Vi vil først betragte førstnævnte Fejlkilde. Er Kondensatorspændingens Maksimalværdi et vist Øjeblik lig med V, saa er Tabet ΔW i Tiden Δt bestemt ved

$$\Delta W = \frac{1}{2} V^2 \frac{C}{L} R \Delta t.$$

Tabet Δw i Elektrometertilledningen er i samme Tidselement bestemt ved

$$\Delta w = \frac{1}{2} V^2 \frac{c_0^2}{CL} r_0 \Delta t.$$

Følgelig er

$$\frac{\Delta w}{\Delta W} = \frac{c_0^2}{C^2} \cdot \frac{r_0}{R}. \qquad (5)$$

For den senere hen behandlede Opstilling er c_0 højst 5 cm, $r_0 =$ højst 180 Ohm, $C =$ ca. 10000 cm, og $R =$ 0.6 Ohm. Man har da

$$\frac{\Delta w}{\Delta W} = 7{,}5 \cdot 10^{-5},$$

altsaa en ganske forsvindende Fejl. (For $C = 500$ cm bliver under iøvrigt samme Forhold $\frac{\Delta w}{\Delta W} = 0.03$).

Den Brøkdel η af Spændingen, der tabes i Elektrometertilledningen, er, som man let ser, med stor Tilnærmelse givet ved

$$\eta = \nu c_0 r_0. \tag{6}$$

Sættes her $\nu = 1.10^6$, $c_0 = 5$ cm $= 5/9 \cdot 10^{-11}$ F og $r_0 = 180$ Ohm, saa er

$$\eta = 0.001.$$

Ogsaa denne Korrektion er, hvor Frekvensen ikke er meget høj, forsvindende.

Paa den anden Side viser Formlerne (5) og (6), at det er af Betydning, at Modstanden r_0 i Tilledningen til Naalen er saa ringe som mulig. Vil man hænge Naalen op i en forholdsvis kort og forholdsvis tyk Traad, saa bliver paa den anden Side Elektrometrets Følsomhed for ringe. Man kan maaske lade Tilledningen foregaa gennem en Metaltraad, der fra Naalen hænger ned i en ledende Væske, medens Naalen iøvrigt hænger i en lang, tynd Kvartstraad. Det lykkedes os dog ikke paa denne Maade at naa til en tilfredsstillende Løsning. Derimod gav det i Fig. 3 viste Arrangement et tilfredsstillende Resultat. Naalen N er her hængt op i en Kvartstraad Q, og Tilledningen sker gennem den tykke Traad S, som bærer Wollastontraaden W, der sætter S i ledende Forbindelse med Naalen. Wollastontraadens Kærne bestaar af en 0.007 mm tyk Platintraad, men det ydre Sølvlag er kun fjernet paa dens midterste Del, medens det er bibeholdt ved begge Ender, saaledes at man der kan danne Kroge, der, som vist, tjener til Traadens Forbindelse

med S og N. Modstanden i denne Tilledning overstiger i hvert Fald ikke de foran nævnte 180 Ohm.

3. Udladenøglen.

Tilbage staar endnu at omtale de Fejl, der skyldes Tab i selve Udladenøglen N (Fig. 1 og 4). Det viste sig straks, at man her stod over for en meget betydelig Vanskelighed.

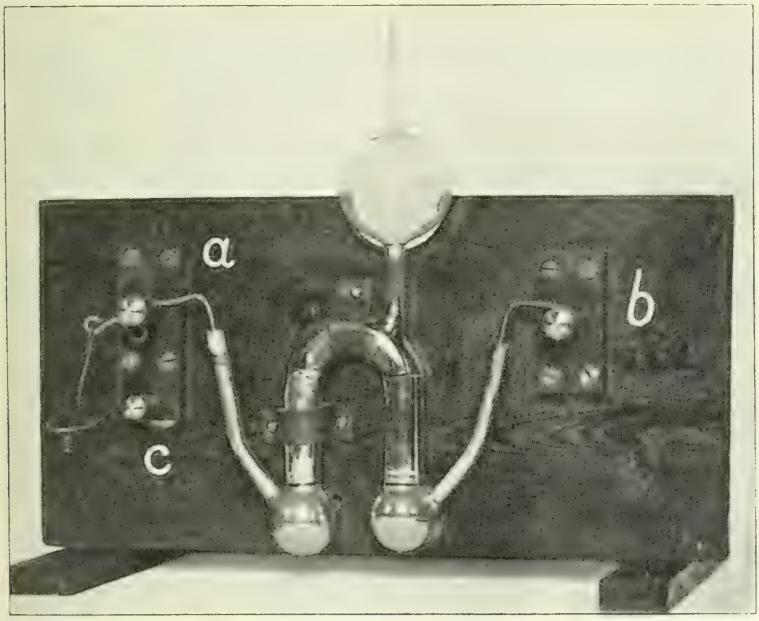


Fig. 5.

Til at begynde med benyttedes en almindelig Udladenøgle, men Elektrometrets Udslag var da dels alt for smaa — helt ned til $^1/_{20}$ af den Værdi, de burde have, — dels meget uregelmæssige. Der kunde næppe være nogen Tvivl om, at dette skyldtes Slutningsgnisten ved b. Der provedes derfor en Mængde Anordninger, som tilsigtede en pludselig Tilvejebringelse af en god og sikker Kontakt. Her skal nævnes polerede Staal- og Kobberhamre, der med betydelig Hastighed sloges mod polerede Staal eller Kobberplader. Ingen af

de saaledes prøvede Metoder, hvor Kontakterne dannedes mellem faste Legemer, førte til det ønskede Resultat. Derimod viser det sig, at naar Kontakten dannes mellem en fuldstændig ren Kviksølvflade og en ren Metalstang (Staal, Wolfram, Platin), faar man store og konstante Udslag. Vel at mærke, naar man før hver Strømslutning fornyer Kviksølvoverfladen og renser Metallet.

Dette førte Tanken hen paa at lade Strømslutningen foregaa mellem to Kviksølvmasser i Vakuum. Denne Fremgangsmaade har vist sig at være fuldt ud tilfredsstillende. Vi har hidtil benyttet den i Fig. 5 viste Kviksølvlampe, hvor Strømslutningen simpelthen sker ved at vippe hele Lampen, saaledes at Kviksølvet fra den ene Gren i Form af en sammenhængende Straale løber over til Kviksølvet i den anden Gren. I det foreliggende Apparat er denne Straale forholdsvis lang, og den har naturligvis ikke altid samme Tværsnitsareal. Der kan herved indføres en Usikkerhed paa omkring 0.005 Ohm, medens hele Nøgleapparatets Modstand ligger omkring 0.01 Ohm. For at formindske denne Usikkerhed, kan man konstruere Kviksølvapparatet saaledes, at Straalen bliver betydelig kortere. Et saadant Apparat er under Bygning. I det følgende er der ikke taget særligt Hensyn til selve Nøglearrangementets Modstand. Naar denne ved forbedret Konstruktion formindskes, kan man derfor vente, at Resultaterne vil stemme endnu bedre overens end hidtil.

En nærmere Behandling af Grundene til disse Nøglevanskeligheder og deres Bortfald ved Vakuum-Kviksølvnøglen maa opsættes til en senere Lejlighed.

4. Bestemmelse af Elektrometrets ballistiske Følsomhed.

Til denne Bestemmelse har vi anvendt den i Fig. 6 skitserede Opstilling, hvor R_1 er en ret stor, saa vidt mulig

kapacitetsfri og selvinduktionsfri Modstand og C_1 en godt isoleret Glimmerkondensator. Lades C_1 ved Hjælp af Nøglen N op til Spændingen V_1 og udlades den derefter, ved at N føres over i Stillingen ab, gennem Modstanden R_1, saa vil der mellem Punkterne A og B under Udladningen opstaa en varierende Spænding. Tidsintegralet af denne Spændings Kvadrat, B, lader sig let forudberegne.[1]

For at se hvilken Indflydelse det har, at R_1 ikke er fri for Selvinduktion, gennemfører vi Regningen under den

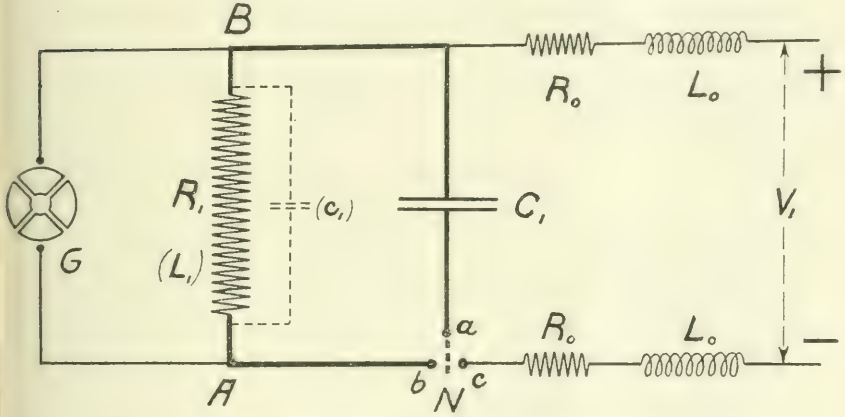


Fig. 6.

Forudsætning, at der foruden Modstanden R_1 tillige findes en Selvinduktion L_1, idet vi dog gaar ud fra, at Kredsen $C_1 L_1 R_1$ er aperiodisk.

Kaldes den øjeblikkelige Værdi af Spændingen over Kondensatoren V_1 og indføres følgende Forkortelser

$$K_1 = \frac{R_1}{2L_1} \quad \text{og} \quad h_1^2 = \frac{1}{L_1 C_1},$$

har man

[1] De i Spændingstilledningerne viste Modstande og Selvinduktionsruller er i og for sig overflødige ved denne Maaling. De er vist her, fordi de som Regel fandtes, da samme Opstilling benyttedes til Maalingerne i Fig. 4 og 6.

$$v_1 = \frac{V_1}{2\sqrt{K_1^2 - h_1^2}}\Big(\big(K_1 + \sqrt{K_1^2 - h_1^2}\big)e^{\left(-K_1 + \sqrt{K_1^2 - h_1^2}\right)t} + \\ + \big(-K_1 + \sqrt{K_1^2 - h_1^2}\big)e^{-\left(K_1 + \sqrt{K_1^2 - h_1^2}\right)t}\Big). \quad (7)$$

Herefter faas let

$$B = \int_0^\infty v_1^2\, dt = \frac{1}{4} V_1^2 \frac{4K_1^2 + h_1^2}{K_1 h_1^2} = \frac{1}{2} V_1^2 \left(R_1 C_1 + \frac{L_1}{R_1}\right). \quad (8)$$

Ved den i Fig. 6 viste Anordning vil R_1 sjælden være meget under 10000 Ohm og C_1 som Regel ikke mindre end $0.1 \cdot 10^{-6}$ F. Sidste Led i Parentesen i (8) er da ganske forsvindende i Sammenligning med det første, og man kan med udmærket god Tilnærmelse sætte

$$B = \frac{1}{2} V_1^2 R_1 C_1. \quad (8')$$

Har Modstanden R_1 den med punkterede Linier antydede Kapacitet c_1 uden Modstand i Tilledningerne, saa vil denne øjeblikkelig ved Udladningens Begyndelse oplades til Spændingen $V_1 \cdot \frac{C_1}{C_1 + c_1}$, og samme Spænding vil findes paa C_1. I saa Fald faar man

$$B_1 = \frac{1}{2}\left(V_1 \frac{C_1}{C_1 + c_1}\right)^2 R_1 (C_1 + c_1) = \frac{1}{2} V_1^2 \frac{C_1^2}{C_1 + c_1} R_1. \quad (9)$$

Heraf følger ved Sammenligning med (8'):

$$\frac{B_1}{B} = \frac{C_1}{C_1 + c_1}. \quad (10)$$

Ogsaa denne Korrektion vil, for gode Modstande, være ganske betydningsløs.

Tilbage staar Spørgsmaalet om Indflydelsen af det ved Kontaktslutningen ved b foraarsagede Tab. Her viser det sig, ganske i Overensstemmelse med det foran omtalte, at hvis man ved N anvender en almindelig Udladenøgle, saa

bliver de Udslag, man faar paa Elektrometret G, dels noget for smaa, dels ret usikre. Selv om Forholdene her ikke er saa ugunstige som ved Udladning af Svingningskredsen i Fig. 1 og 4, saa er en saadan Nøgle dog uanvendelig. Man kan ogsaa her overvinde Vanskeligheden paa ganske analog Maade ved at benytte det i Fig. 5 viste Vakuum-Kviksølv-apparat til Kontaktslutningen mellem a og b. Afbrydningen mellem a og c sker da automatisk ved Apparatets Vipning ved Hjælp af den i Fig. 5 viste, bevægelig ophængte Kobbertraad. Betegnelserne $a\ b\ c$ paa Fig. 5 svarer til de i Fig. 1, 4 og 6 anvendte.

Naar man benytter Vakuum-Kviksølvnøglen og anvender en Spænding V_1 paa 440 Volt, viser det sig, at Elektrometrets Udslag meget nær er konstante, og Nøgletabet er da sikkert meget ringe. Man kan da benytte Opstillingen i Fig. 6 til Bestemmelse af Elektrometrets ballistiske Følsomhed. Hertil kræves blot, at man beregner Værdien af B efter Formel (8′) og maaler Elektrometrets Udslag S; man har da

$$S = \gamma B, \qquad (11).$$

hvor vi kalder Proportionalitetsfaktoren γ for Elektrometrets ballistiske Følsomhed.

5. Kontrolforsøg og Eksempler paa Maalinger.

Først blev det undersøgt, om Elektrometrets ballistiske Følsomhed γ var uafhængig af Udslagets Størrelse. Denne Undersøgelse foretoges ved Hjælp af et Helmholtz' Pendul, der ved hvert Forsøg satte en Spænding V Volt paa Elektrometret i T Sekunder. Tiden T holdtes konstant, medens Spændingen varieredes indenfor vide Grænser. Det viste sig, at Udslaget S meget nær var proportionalt med V^2.

Derimod viste det sig ved alle de foretagne Maalinger, at Følsomheden forandrede sig lidt fra Tid til anden. Dette

hænger vistnok sammen med Tilledningstraadens Tilknytning til det ophængte System og vilde maaske kunne undgaas ved en noget ændret Konstruktion af Elektrometret, men der har ikke været Lejlighed til at gaa nærmere ind paa dette Spørgsmaal. Variationen i Følsomheden andrager nogle faa Procent, og den er i de nedenfor refererede Maalinger søgt elimineret ved at bestemme Følsomheden før og efter Dæmpningsmaalingerne.

Vi skal derefter gaa over til at omtale nogle af de foretagne Maalinger.

Det blev først undersøgt, om Udslaget S for den undersøgte Svingningskreds uden ekstra Modstand var proportional med Kvadratet paa den benyttede Spænding. I nedenstaaende Tabel 1 viser S_0 de observerede Udslag og S_b de under den angivne Forudsætning beregnede.

Tabel 1.

V	S_0	S_b	$S_b - S_0$
440 Volt	107,3	107,3	
220 —	27,0	26,8	— 0,2
110 —	5,9	6,6	+ 0,7

Afvigelsen er her ikke større, end hvad der svarer til Usikkerheden ved Maalingernes Udførelse.

Tabel 2 gengiver Resultaterne af en Forsøgsrække, ved hvilken der var indskudt Ekstramodstande r i Kredsen. I Rubriken R er opført de paa Grundlag af Formel (4) beregnede Værdier af Kredsens egen, effektive Modstand.

Tabel 2 giver dels et Indtryk af Overensstemmelsen mellem de enkelte Maalinger, dels viser den, at Bestemmelsen af R indenfor vide Grænser er uafhængig af Værdien af den benyttede Ekstramodstand.

Tabel 2.

$V = 432$ Volt. $L = 1{,}345.10^{-3}\,H.$

r	S	S_{midd}	R	$R-R_{midd.}$	f
Ohm	mm	mm	Ohm	Ohm	%
0	102,0 101,9 101,5 101,4	101.7	—	—	—
0.1	88,2 89,0 89,1 89,0	88.82	0.689	+ 0.006	+ 1,0
0.3	71.1 70.7 69.9 72.0	70.93	0.690	+ 0.007	+ 1,0
0.5	58.2 58.5 58.5 58.6	58.45	0.676	— 0.007	— 1,0
1.0	41.5 40.7 40.1 40.5	40.70	0.668	— 0.015	— 2,2
2.0	26.1 25.8 26.0 26.5	26.1	0.691	+ 0.008	+ 1.2

$R_{midd.}$ 0.683 Ohm

De i Tabel 1 og 2 opførte Resultater tyder bestemt paa, at Tabene ved Slutningsgnisten med den benyttede Vakuum-Kviksølvnøgle er forsvindende. I modsat Fald maatte man have ventet en bestemt Gang i Maalingernes Afvigelse fra Middeltallet. En saadan findes ingen af Stederne.

Endelig har man under Benyttelse af det i Fig. 6 viste

Arrangement bestemt det benyttede Kvadrantelektrometers ballistiske Følsomhed γ. Ved Bestemmelsen var $V_1 = 432$ Volt, $C_1 = 0.25 \cdot 10^{-6} F.$ og $R_1 = 8000$ Ohm. Den tilsvarende Værdi af B er ifølge (8')

$$B = 186{,}6 \text{ (Volt)}^2 \text{ Sek.}$$

Hertil svarede et Udslag paa $S = 109{,}5$ mm. Af Ligning (11) følger da

$$\gamma = \frac{S}{B} = 0.588.$$

Ved samme Lejlighed bestemtes Udslaget svarende til Udladning gennem den undersøgte Svingningskreds uden Ekstramodstand. Til $V = 432$ Volt, $L = 1{,}345 \cdot 10^{-3} H$ svarede et Udslag paa 108 mm. Til Bestemmelse af R haves da ifølge Formel (3):

$$\frac{1}{2} 432^2 \frac{1.345 \cdot 10^{-3}}{R} = \frac{108}{\gamma} = 183{,}6.$$

Heraf faas $R = 0.684$ Ohm, der stemmer særdeles godt overens med den i Tabel 2 fundne Middelværdi, $R = 0.683$ Ohm. Ogsaa dette Resultat tyder bestemt paa, at man ved den anvendte Metode har elimineret den fra Kontaktslutningen hidrørende Usikkerhed.

Er Elektrometrets Følsomhed, γ, konstant, og har man een Gang for alle bestemt dennes Værdi f. Eks. ved den i Fig. 6 viste Metode, saa kan man bestemme den effektive Modstand i en Svingningskreds, naar man kender dennes Selvinduktion, ved en enkelt Maaling, idet man har

$$R = \frac{1}{2} V^2 L \cdot \frac{\gamma}{S}. \qquad (12)$$

Slutning.

Som Fordele ved Metoden kan fremhæves:

1. Den er baade bekvem og meget hurtig.
2. Den giver forholdsvis meget nøjagtige Resultater, især for svagt dæmpede Kredse.

3. Den kræver ingen særlig Generator for højfrekvente Svingninger, og den undgaar derfor ganske alt det med Afstemningen og Koblingen forbundne Besvær og alle de dermed følgende Vanskeligheder.

Ved Udførelsen af de ovenfor omtalte Forsøg har jeg haft udmærket Hjælp af Elektroingeniør Chr. Nyholm. En Del af Udgifterne til Forsøgene er afholdte af en Understøttelse fra Carlsbergfonden.

Laboratoriet for Telegrafi og Telefoni. Den polytekniske Læreanstalt.
November 1921.

Forelagt paa Mødet den 10. Februar 1922
Færdig fra Trykkeriet den 14. Februar 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 6.

MILLIMÈTRE ÉTALONNÉ PAR DES INTERFÉRENCES

PAR

K. PRYTZ

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN. KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

Méthode d'observation. — En construisant l'appareil interférentiel décrit dans ce mémoire je me suis proposé premièrement de trouver un moyen de mesurer commodément des longueurs de l'ordre d'un millimètre ou moins, en supposant qu'on puisse obtenir la comparaison des dites longueurs avec le mètre international par un plus petit nombre de mesurages en remontant de la longueur d'onde qu'en descendant du mètre, s'il s'agit d'obtenir la précision d'une fraction de μ. En second lieu j'ai voulu arranger l'appareil pour la vérification d'une règle divisée en millimètres, de manière qu'on étudie chacun des mm directement par un mesurage interférentiel continu, tandis que les centimètres sont déterminés par des mesurages interférentiels successives, chacun s'étendant approximativement sur 1 mm.

Un cm d'une règle est mesuré de la manière suivante. La règle peut être déplacée sous un microscope. Ayant placé le trait initial dans l'axe du microscope on déplace la règle jusqu'à ce que le trait de millimètre suivant se fasse voir près du fil du micromètre; on ne tient pas à un ajustage précis du trait par rapport au fil. La grandeur du déplacement est trouvée en déterminant le nombre des longueurs d'onde y contenues. On continue ainsi jusqu'au trait final du cm; il est ajusté avec précision dans l'axe du microscope comme le trait initial.

En faisant la somme des dix nombres on aura le nombre total des longueurs d'onde que contient le centimètre; sa valeur sera déterminée avec une précision dépendant principalement de la précision avec laquelle la mise au point du microscope peut la définir, l'erreur provenant de l'addition des dix nombres des longueurs d'onde contenues dans les millimètres étant assez petite en comparaison des erreurs des deux pointages microscopiques. En effet la détermination de chacun des déplacements se fait avec une précision d'un vingtième de la longueur d'onde, savoir de 0,025 μ; ainsi l'erreur moyenne de leur somme ne surpassera pas 0,08 μ, tandis que le pointage en amènera 0,25 μ au moins. L'étalonnage pouvant être fini pendant 20 à 25 minutes on verra que par un travail facile on peut obtenir une très bonne détermination d'un cm en répétant quelques fois le mesurage.

J'ai trouvé qu'on peut, dans les conditions données, observer et compter sans interruption les franges interférentielles pendant 2 à 3 heures sans être tellement fatigué que le résultat en est compromis; pendant cet espace de temps on peut venir à bout d'une longueur de 5 cm suivant la méthode décrite plus haut au cas de 1 cm. On peut ainsi déterminer la somme des longueurs d'onde comprises dans un demi-décimètre, pourvu qu'on ait des conditions de température favorables dans le laboratoire. L'erreur provenant de la sommation des cinquante nombres des longueur d'onde est comparable à l'erreur de l'observation microscopique.

L'appareil interférentiel. La source lumineuse que j'applique est l'arc à mercure dans le vide. L'arc est produit dans un tube de verre de la forme donnée par la fig. 1, placé dans un manteau en tôle noircie. La lumière sortant

par une ouverture peut être arrêtée par un couvercle. La lampe est fournie par la force électromotrice de 220 volts des usines municipales, une résistance convenable y étant jointe. Monsieur le docteur ès sciences H. M. Hansen a eu l'heureuse idée de réunir le couvercle à un interrompeur de telle manière que, l'ouverture fermée, la résistance soit diminuée, après quoi on allume aisément la lampe en la basculant un peu. Mais pour s'en servir il faut écarter le couvercle et par cette manœuvre on intercale automatiquement la résistance convenable à un emploi prolongé.

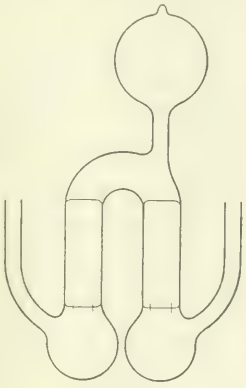


Fig. 1.

La lampe donne les quatre lignes spectrales du mercure très intenses, savoir un bleu avec la longueur d'onde $\lambda_b = 0{,}4358341\ \mu$, un vert, $\lambda_v = 0{,}5460740\ \mu$ et deux jaunes $\lambda_{j_1} = 0{,}5769596\ \mu$ et $\lambda_{j_2} = 0{,}5790657\ \mu$; elles sont toutes employées dans l'appareil.

L'interférence de Newton dont je me sers se produit au moyen de deux glaces planes argentées l'une d'une couche épaisse, l'autre d'une couche transparente. Elles sont placées l'une contre l'autre, les faces argentées en regard. L'une est fixée à la semelle de l'appareil tandis que l'autre est attachée à un petit chariot (voir la fig. 3) dont le mouvement est dirigé par deux glissières. Ce mouvement est limité à un déplacement qui dépasse d'un peu 1 mm.

La lumière passe par une lunette autocollimatrice (L, fig. 3) construite par M. Pulfrich[1] à l'usage du dilatomètre de Fizeau; sortant de la lampe la lumière est concentrée par

[1] Pulfrich, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1898, p. 261.

une lentille vers le petit prisme réfléchissant p_1. Ayant passé l'objectif de la lunette elle est de nouveau réfléchie par le prisme p_2 qui la dirige vers les glaces G_1 et G_2. Y ayant établi l'interférence la lumière passe de nouveau la lunette en sortant par l'oculaire. Avant son entrée dans celui-ci la lumière passe par une fente horizontale à latitude variable. Entre l'oculaire et l'œil un petit prisme à vision directe est intercalé dont la dispersion est assez petite pour qu'on voie en même temps toutes les quatre lignes spectrales du mercure nommées plus haut.

On adapte le tirage de la lunette à vision distincte des traits circulaires tracés sur la face de derrière de la glace fixe G_2. On verra alors les quatre images de la fente traversées par les franges interférentielles dont la direction et les distances mutuelles sont accidentelles. On obtient les distances convenables à l'observation entre les franges en faisant jouer trois vis qui règlent la position de la glace G_1.

La direction des franges doit être verticale, normale aux images de la fente, ce qu'on obtient au moyen d'un prisme de Dove placé dans la lunette; par réfraction de la lumière dans deux des faces du prisme et par la réflexion totale dans une troisième le prisme a l'effet de tourner l'image d'un angle qui est le double de celui dont on a tourné le prisme.

Dans l'oculaire sont placés deux fils parallèles et verticaux; l'oculaire étant mobile autour d'un axe vertical on peut ajuster le double fil à une frange voulue par une vis micrométrique. La lunette contient encore un diaphragme iris par lequel on peut rétrécir le faisceau lumineux.

On donne à la fente une telle latitude que son image verte et l'une de ses deux images jaunes se rencontrent. Les deux images jaunes se couvrent alors presque com-

plètement; on voit seulement en haut et en bas deux bordures très étroites en lumière pure. Les choses ainsi arrangées on ne voit que trois bandes lumineuses et horizontales traversées par des franges verticales noires; celles-ci sont très étroites parce que la glace antérieure, assez fortement argentée, a un grand pouvoir réflecteur; étant aussi bien distinctes les franges sont des objets bien aptes pour la mise au point. Les franges noires du bleu sont les plus nettes, celles du vert le sont un peu moins. Celles du jaune sont assez estompées en pleine lumière, quand la distance des deux faces argentées s'approche à un millimètre; en revanche la grande intensité du jaune permet de rétrécir le faisceau lumineux a un tel degré que les franges deviennent distinctes. Vue dans la lunette chacune des trois bandes a une latitude apparente de deux à trois mm; pour la distance apparente entre les franges vertes j'ai trouvé que 3 à 4 mm sont convenables.

Ayant établi les interférences par deux glaces planes en employant plusieurs sortes de lumière monochromatique on peut, c'est bien connu, se servir des coïncidences entre les franges des diverses couleurs pour déterminer la distance qui sépare les faces en regard des deux glaces. A cet effet la lumière du mercure, décomposée par un prisme comme mentionné plus haut, est très applicable; la coïncidence est constatée quand deux franges de deux couleurs sont situées sur une même ligne droite.

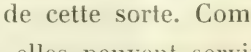
Entre les franges du bleu et celles du vert il existe des coïncidences approximatives pour toutes les quatre franges vertes, entre celles du vert et du jaune pour toutes les dix-huit vertes. Comme mentionnée plus haut les deux bandes jaunes se couvrent à peu près; dans l'image interférentielle de cette double bande on a donc deux systèmes

de franges dont la position relative varie assez lentement quand les franges se déplacent à cause d'une variation de la distance entre les deux glaces.

Dans le »Recueil de Constantes Physiques«, publié par la Société Française de Physique, on trouve les valeurs citées plus haut des deux longueurs d'onde $\lambda_{j_1} = 0{,}5769596\,\mu$ et $\lambda_{j_2} = 0{,}5790657\,\mu$ dans l'air à 15° et à la pression de 760 mm. Calculant le nombre s de l'équation $275\,\lambda_j = (275 - s)\,\lambda_{j_2}$ j'ai trouvé

$$s = 1{,}00002.$$

s ne résultant qu'avec une précision de $^1/_{20000}$, le dernier chiffre n'est pas sûr; il faut donc mettre $s = 1$ et $\lambda_{j_2} : \lambda_{j_1} = 275 : 274$ avec une précision dépendant de la précision des valeurs observées des deux longueurs d'onde.

Il s'en suit du calcul qu'on trouvera dans la bande jaune des coïncidences qui se répètent toujours quand la variation de la distance des deux glaces a fait passer 274 franges de la lumière λ_{j_2}. La variation d'un mm fait paraître 13 coïncidences de cette sorte. Comme elles sont très faciles à reconnaître elles peuvent servir comme des repères très commodes dans la multitude des franges. Quoique les coïncidences soient exactes à cause du rapport simple des longueurs d'onde on ne peut démontrer leurs positions dans l'image interférentielle qu'avec une incertitude de une à deux franges par suite de la lente variation de la position relative des franges. Si l'on rétrécit la fente de la lunette jusqu'à ce que les deux bandes jaunes soient sur le point de se séparer l'ensemble des deux bandes présente à peu près l'aspect de la figure  ce qui permet de trouver approximativement la coïncidence.

Afin de pouvoir distinguer l'une de l'autre les 13 coïn-

cidences j'ai cherché ce que je nommerai une constellation dans le voisinage de chacune d'elles, c'est à dire un endroit dans l'image interférentielle où trois franges dans les trois bandes sont situées à peu près sur une même ligne droite ou présentent une autre position relative regulière, facile à reconnaître. L'aspect de la constellation joint à sa distance de la coïncidence fait reconnaître le numéro de la coïncidence.

Dans le but d'obtenir un étalon interférentiel du millimètre j'ai cherché deux constellations spéciales dont l'apparence successive entre les deux fils de l'oculaire correspond à un déplacement de la glace mobile à peu près égal à un millimètre. La glace commence son mouvement à une distance de la glace fixe un peu au-dessus d'un mm; étant dans cette position initiale elle présente une constellation, la constellation zéro (*F* dans la fig. 2). L'ayant déplacée jusqu'à ce que 3659 franges vertes aient passé les fils on trouvera une autre constellation, la constellation finale, *A* dans la fig. 2; un mm correspondant à 3662,51 intervalles, le déplacement sera donc égal à 1 mm $\div \frac{1}{2} \cdot 3{,}51\ \lambda_v$. J'ai trouvé le nombre 3659 de la manière que voici.

La figure 2 montre les constellations *A*, *B*, *C*, *D*, *E* et *F* dont je me suis servi. Les franges des diverses couleurs seront notées respectivement par *b*, *v*, j_1 et j_2. *A* correspond à une distance des glaces égale environ à 66 μ. On a compté les nombres d'intervalles inscrits dans la figure entre les franges vertes de *A* et de *B*, de *C* et de *E*, de *E* et de *D*. On a mesuré par le micromètre de la lunette les phases de diverses franges bleues et jaunes dans *A*, *B*, *C* et *E*, la phase d'une frange signifiant sa distance d'une ligne droite prolongeant la frange verte de la constellation, l'intervalle

des franges vertes pris comme unité; le signe de la phase est choisi positif à droite.

Les constellations B et E sont situées respectivement près de la treizième et de la première coïncidance; on connaît donc approximativement le nombre d'intervalles jaunes entre j_1 en B et j_1 en E, 275 intervalles se trouvant entre deux coïncidances consécutives. Ayant observé la phase z de b et la phase y de j_1 en B aussi bien qu'en E, on pourra donc calculer le nombre exact N_b des intervalles de franges vertes situées entre les deux franges vertes dans B et dans E aussi bien que le nombre correspondant N_b des intervalles bleus.

Quant aux deux phases z_B et y_B en B on les a obser-

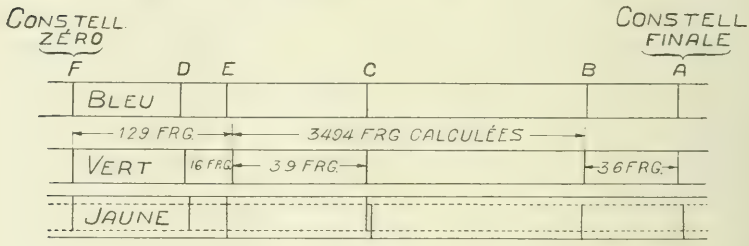


Fig. 2.

vées directement, mais en outre on les a déduites des observations en A. On a observé $z_B = 0{,}08$ et $z_A = 0{,}00$. La dernière valeur combinée avec la connaissance du nombre 36 d'intervalles verts entre A et B et du rapport $\lambda_v : \lambda_b$ donne la même valeur de z_B que l'observation directe. On a donc

$$z_B = 0{,}08.$$

L'observation directe a donné $y_B = -0{,}02$. En A on a observé la phase de j_2 égale à $+0{,}04$; de cette valeur on déduit la phase de j_2 en B égale à $-0{,}01$. Pour avoir la phase y_B de j_1 en B on se sert de l'observation que j_1 en B est distant d'environ 8 intervalles jaunes à droite de la treizième coïncidence jaune, ce qui donne la phase relative

de j_1 par rapport à j_2 égale à $-0{,}03$; par là on obtient la valeur $-0{,}04$ pour y_B. La moyenne des deux valeurs donne

$$y_B = -0{,}03.$$

Par des calculs analogues j'ai trouvé la phase z_E de la frange b en E et y_E celle de la frange j_1 en E, ayant observé les phases de b en C égale à 0,00 et de b en D égale à $-0{,}14$ ainsi que les phases de j_1 en C égale à 0,00 et de j_1 en D égale à $+0{,}08$. Je trouve donc par calcul pour z_E les deux valeurs $-0{,}11$ et $-0{,}10$ et pour y_E les valeurs $-0{,}10$ et $-0{,}07$. Les moyennes deviennent

$$z_E = -0{,}10 \quad \text{et} \quad y_E = -0{,}09.$$

Ayant jugé que les deux franges j_1 de E et de B sont situées respectivement à 2 intervalles jaunes à droite de la première coïncidence jaune et à 8 intervalles à droite de la treizième coïncidence, je sais que le nombre N_j d'intervalles jaunes entre les deux franges j_1 est approximativement égal à $12 \times 275 + 8 - 2 = 3306$. Les valeurs des quatre phases z_B, y_B, z_E, y_E étant connues on a les deux équations déterminant les nombres N_v et N_b

$$N_j \lambda_{j_1} = N_v \lambda_v + y_B \lambda_v - y_E \lambda_v = N_b \lambda_b + (y_B - z_B) \lambda_v - (y_E - z_E) \lambda_v$$

où N_v et N_b doivent être des nombres entiers. Admettant divers nombres entiers ne différant que de peu d'unités de 3306 comme valeurs de N_j il résultera diverses valeurs de N_v et de N_b. Voici les résultats de ce calcul:

$N_j =$	3303	3304	3305	3306	3307	3308	3309
$N_v =$	3489,76	3490,81	3491,87	3492,92	3493,98	3495,03	3496,09
$N_b =$	4372,69	4374,01	4375,34	4376,66	4377,98	4379,21	4380,63

La vraie valeur de N_j devant être égale à un des nom-

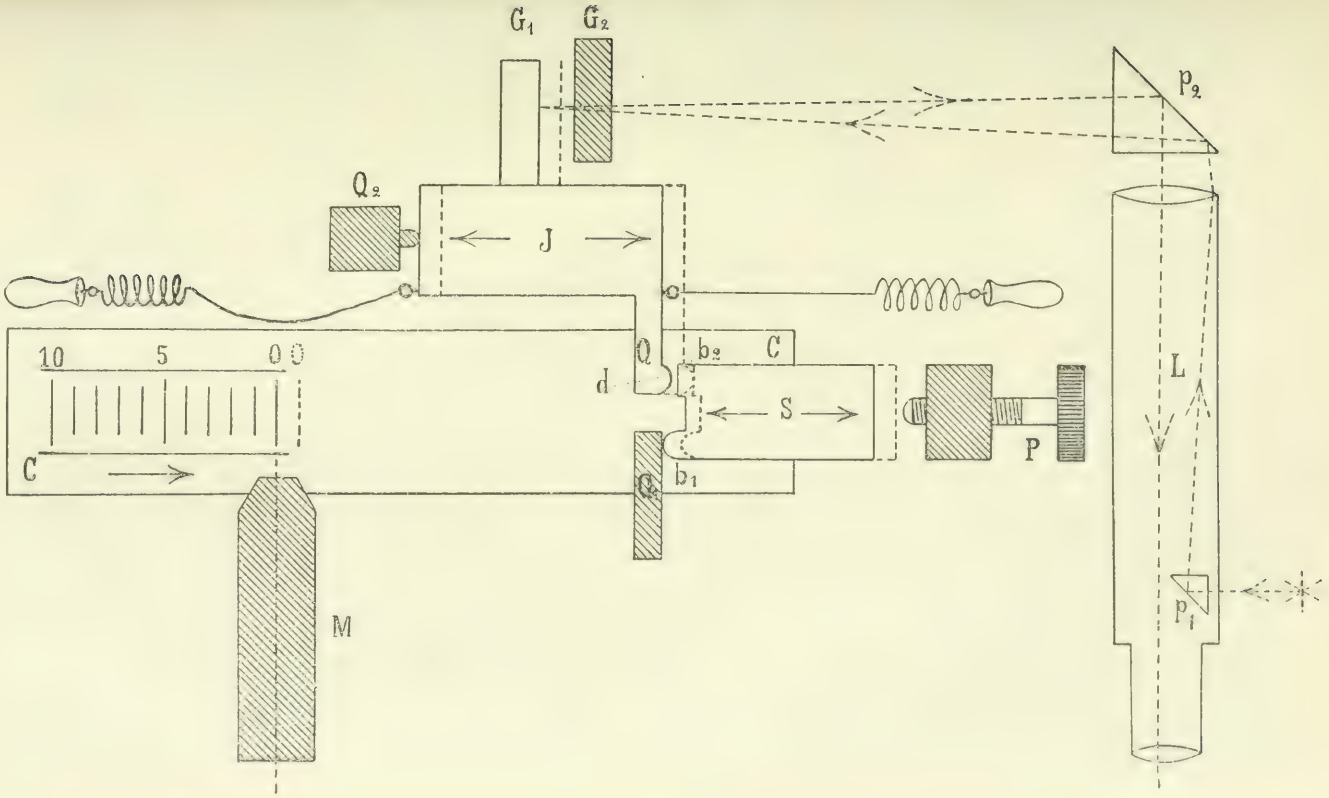
bres donnés dans la table, la seule valeur possible de N_v est 3494; on doit donc admettre

$$N_v = 3494.$$

Le millimètre étant égal à $1831{,}254\,\lambda_v$ le déplacement d'un mm de la glace mobile aura pour effet que 3662,51 intervalles de franges vertes passent par les fils de la lunette. Je commence l'observation en visant la lunette à la frange verte de la constellation *F*, la frange zéro; elle se trouve à une distance de 129 intervalles à gauche de la frange verte de la constellation *E*. Par conséquent on aura le millimètre quand on a déplacé la glace mobile jusqu'à ce que 39,51 intervalles vertes aient passé la frange verte de la constellation *B*, $129 + 3494 + 39{,}51$ étant égal à 3662,51. La constellation finale *A*, se trouvant à 36 intervalles à droite de *B*, est distante, comme dit plus haut, de $129 + 3494 + 36 = 3659$ intervalles de la constellation zéro; on aura donc le millimètre si l'on dépasse la frange verte de *A* de 3,51 intervalles. Si l'on veut étalonner un millimètre d'une règle il faut seulement trouver l'excédent *e* de franges vertes au delà de *A*, correspondant à un déplacement de la glace mobile égal à ce millimètre; sa valeur sera donc égale à $1\text{ mm} + \frac{1}{2}(e - 3{,}51)\,\lambda_v$.

L'appareil comparateur. La figure 3 représente schématiquement l'appareil dont je me suis servi en développant ma méthode (voir le texte ci-contre). Les deux

Fig. 3. Représentation schematique du comparateur interférentiel. En réalité le chariot *J* est placé au-dessus de *CC*; les milieux de la règle, du chariot *J* et du curseur *S* se trouvent en effet dans le même plan vertical. Le prolongement *Q* n'existe pas, le bouton *d* étant appliqué directement sur la face antérieure de *J*. Q_1 représente la partie antérieure de la semelle de *J*; le bouton b_1 est en réalité placé au-dessous de b_2. Il va sans dire que l'axe du microscope *M* est vertical, visant aux traits de la règle.


G1
G2
p2
Q2
J
10
5
0
0
C
d
Q
b2
C
S
P
L
b1
Q1
M
p1

chariots J et CC se meuvent sur des glissières qui font corps avec une semelle solide en fonte. J est le chariot interférentiel déjà décrit; il porte la glace G_1 vis à vis de la glace fixe G_2 (les choses fixes sont marquées sur la figure par des hachures). J peut être déplacé, comme je l'ai mentionné plus haut, par deux cordons, deux ressorts mous étant intercalés entre les cordons et les manivelles.

La sûreté avec laquelle on peut gouverner la vitesse ou fixer la position du petit chariot par le trait des cordons adouci par les ressorts m'a surpris. On peut produire une marche regulière si lente que la vitesse des franges sera plus petite qu'un intervalle par second c. à d. une vitesse du chariot d'environ $0.2\ \mu$/sec. J'essayais d'abord de déplacer le chariot à l'aide d'une vis; mais n'étant lié aux glissières que par son propre poids et n'ayant qu'une petite masse il se mouvait souvent par sauts ce qui rendait difficile le travail de compter les franges. A l'aide des cordons on peut sans difficulté ajuster une frange voulue entre les deux fils du micromètre. Je crois que c'est avantageux que le chariot ne soit pas lié plus étroitement que dans mon cas où la friction est minimale, la grandeur de la force nécessaire au déplacement et celle des déformations qu'elle entraîne étant proportionelles à la grandeur de la friction.

CC représente le chariot où l'on applique la règle dont les millimètres doivent être examinés: il peut être déplacé par un longue vis; je l'appelle chariot comparateur. CC porte sur une glissière un curseur S qui suit le chariot dans sa marche à droite, mais qui peut être déplacé à gauche par la vis P jusque à ce qu'il soit arrêté, le bouton b_1 rencontrant le support fixe Q_1. Ce déplacement fini, P doit être retiré, permettant ainsi la marche suivante à droite de S.

Le déplacement du chariot interférentiel est limité à gauche par le support fixe Q_2 et à droite par le bouton b_2 du curseur; la masse du curseur est si grande qu'il ne se déplace pas par la pression douce (130 grammes au maximum) qui se produit quand le bouton d, appliqué sur la face antérieure de J, rencontre la face plane du bouton b_2; d et b_2 sont en acier dur, et leurs surfaces sont polies.

L'appareil est préparé pour la recherche de la manière suivante: On déplace J à gauche jusqu'à contact avec le support Q_2; on met au point le microscope sur le premier trait de la règle en déplaçant CC; le curseur S est mis en contact avec le support Q_1 par une pression douce et constante au moyen de la vis P qui est retirée immédiatement après. On a donné aux deux boutons b_1 et b_2 des dimensions telles que, b_1 etant mis en contact avec Q_1 et J avec Q_2, il n'y a qu'une distance minimale, de $1\,\mu$ ou à peu près, entre les boutons b_2 et d.

On déplace J lentement à droite en se guidant par la vitesse des franges, jusqu'à contact avec b_2, de telle manière que la pression ne surpasse pas 130 grammes et qu'elle finisse par cette valeur, la pression finale étant établie en chargeant graduellement, sans choc, par ce poids le cordon par lequel on déplace J; dans ce but le cordon est mis sur une poulie; quoique J et b_2 soient en acier, l'interférence montre que la position de J dépend sensiblement de la pression.

J ayant ainsi occupé sa position initiale on vise par la lunette la frange verte de la constellation zéro (F dans la fig. 2) qui se présente toujours dans le champ de la lunette quand on a fait l'opération décrite. On vise par le microscope M au trait-zéro de la règle, et cela fait, on déplace le chariot CC jusqu'à ce que le microscope vise au trait de

1 mm; puisque le curseur S suit le mouvement de CC on aura copié le premier millimètre par la distance entre les boutons b_2 et d avec l'exactitude dont l'observation microscopique est capable.

On finit l'opération en déplaçant le chariot J à droite, d'abord relativement vite; on ne voit pas alors les franges qui s'effacent à cause de la vitesse de leur mouvement, mais averti sur la proximité de la treizième coïncidence dans la bande jaune[1] on ralentit le mouvement de J à un tel degré qu'on peut suivre le passage des franges; on finit par un passage lent jusqu'à ce qu'on voie les franges s'arrêter à cause du contact rétablie entre J et b_2, s'assurant comme mentionné plus haut que la pression ne surpasse pas les 130 grammes et qu'elle finit par cette valeur. On détermine par jugement, en fraction d'intervalle des franges, la distance entre le fil de la lunette et la frange verte qui se trouve à gauche du fil. Les lignes pointillées dans la figure signifient les positions finales de J et de S, ainsi que du trait zéro de la règle.

Je suppose le millimètre examiné par exemple trop grand; alors on trouvera la constellation finale (A dans la fig. 2) à gauche du fil, et on déplace le chariot J assez lentement pour pouvoir compter le nombre n d'intervalles de franges vertes passant le fil de la lunette, jusqu'à ce que la frange verte de A atteigne le fil. On a donc, selon p. 12, α signifiant la fraction observée, le millimètre examiné égal à $1\text{ mm} + \frac{1}{2}(n + \alpha - 3{,}51)\lambda_v$.

[1] Jusqu'ici deux observateurs ont été occupé, l'un au microscope, l'autre à la lunette; le premier a servi en outre un autre microscope par lequel il observe la marche des traits d'un millimètre divisé en dixièmes et appliqué sur la garniture de la glace mobile, et par là avertissant l'autre observateur de la proximité de la treizième coïncidence. On pourra se passer de cette opération en appliquant un contact électrique avertisseur.

Si la position de la frange zéro n'est pas commode pour le pointage on vise à une frange rapprochée; et si celle-ci est située à n_0 intervalles à droite de la frange zéro on aura le millimètre égal à

$$1 \text{ mm} + \tfrac{1}{2}(n - n_0 + \alpha - 3{,}51)\,\lambda_v.$$

En réalité on ne met pas, comme supposé plus haut, le microscope exactement au point pour les traits de la règle; on place avec plus de profit l'image du trait près du fil du microscope, mesurant par le micromètre l'écart et répétant le mesurage quelques fois.

Ayant fini les observations concernant le premier millimètre on ramène le chariot J jusqu'à contact avec Q_2 et le curseur S au contact avec Q_1, tandis que CC garde sa position. Le microscope visant toujours au second trait, tout est prêt pour examiner le deuxième millimètre, et ainsi de suite. Dix millimètres peuvent sans peine être examinés ainsi pendant 30 à 35 minutes.

Si l'on veut étalonner un centimètre sans s'occuper des millimètres on procède comme décrit plus haut pour les millimètres, seulement on se passe des mesures micrométriques pour tous les traits à l'exception du premier et du dernier. Un centimètre peut être étalonné pendant 20 à 25 minutes.

Afin de contrôler le parallelisme des directions de marche des deux chariots CC et J, j'ai fixé sur CC un microscope, dirigé dans le sens de la longueur de CC, et sur J un millimètre divisé en dixièmes placé en face de l'objectif du microscope. Ayant visé à un trait on déplace J d'un mm et après on déplace CC jusqu'à ce que le même trait paraisse nettement dans le microscope. Observant le déplacement que l'image du trait a subi par rapport au fil du

miscroscope on peut trouver l'angle α formé par les deux directions de marche; pour cette raison on fait deux observations, ayant les traits d'abord verticaux et ensuite horizontaux. Les observations ont donné la valeur de l'angle $\alpha = 0{,}0036$.

Lesdites deux directions n'étant pas parfaitement parallèles, le point où le bouton d rencontre la face plane de b_2 n'est pas la même à la fin du mouvement qu'au commencement. Il en résultera une erreur si le plan de b_2 n'est pas perpendiculaire à la direction de marche de S. Dans la fig. 4 AA_1 et AA_2 représentent les directions de marche de J et de CC respectivement, FG et F_1G_1 sont les lignes où le plan de l'angle $A_1AA_2 = \alpha$ coupe la face plane du bouton b_2 dans les positions respectivement initiale et finale de b_2. VU et V_1U_1 sont perpendiculaires à AA_2 dans le plan de α. A et A_2 sont les points de contact initial et final entre d et b_2. L'angle VAF étant nommé β on a avec une approximation suffisante, α et β étant des angles très petits,

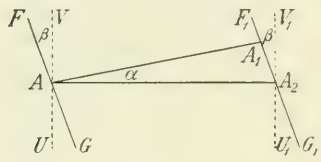


Fig. 4.

$$AA_2 = AA_1 - AA_1(\tfrac{1}{2}\alpha^2 - \alpha\beta).$$

J'ai déterminé l'angle ϑ entre la direction de marche de S et la normale à la face polie de b_2, en observant la direction de la normale au moyen des images réfléchies par la face; j'ai trouvé ϑ de la même ordre de grandeur que α. Si l'on calcule β, les deux petits angles α et ϑ étant donnés, on trouve que β est petit de deuxième ordre; par conséquent le membre $\alpha\beta$ dans la formule donnée plus haut est négligeable; on pourra donc mettre

$$AA_2 = AA_1(1 - \tfrac{1}{2}\alpha^2).$$

Il en résulte, α étant égal à 0,0036, qu'il faut faire une correction de $-0{,}007\,\mu$ sur les mm et de $-0{,}07\,\mu$ sur les cm mesurés par l'appareil.

En développant ma méthode je me suis servi des appareils qui étaient à ma disposition dans mon laboratoire, spécialement de deux machines à diviser. La semelle de la plus grande a servi de base à l'appareil; la plus petite (machine à diviser de la Société Genevoise d'Instruments de Physique) a fourni le chariot *CC* et sa semelle. Le chariot interférentiel *J* et sa semelle ont été construits spécialement pour la méthode. Voici les dimensions de *J*: longueur 4,8 cm, largeur 3,5 cm et hauteur 1,4 cm. Comme je l'ai dit plus haut il n'est lié à sa semelle que par son propre poids; de cette circonstance et de son mince poids dépend la sûreté avec laquelle on peut diriger son mouvement par le simple moyen de deux fils dans lesquels on a intercalé des ressorts mous. Il en résulte qu'on pourra construire pour cette méthode un instrument à un prix modéré et selon mes expériences plus apte pour son but que si le chariot interférentiel fût déplacé comme à l'ordinaire par des vis.

Je suis bien obligé à Monsieur Johs. Olsen qui m'a assisté pendant tout le travail; c'est lui qui a fait ordinairement les observations micrométriques tandis que j'ai fait moi-même les observations des franges d'interférence. L'habileté et les soins de M. Olsen ont beaucoup contribué au résultat satisfaisant que j'ai obtenu. Nous avons examiné une règle en laiton long de six centimètres et portant ses divisions sur une bande d'argent; elle a été fournie par la Société Genevoise d'Instruments de Physique.

Les deux tableaux suivants donnent un extrait du journal des observations relatives à l'intervalle de 40—50 mm de la règle. Le premier tableaux contient tous les nombres

	Heures, 10 novbre 1920	Divisions observées dans le Microscope	Température	Observations appartenant aux franges interférentielles			Lisages T du tambour. Une division correspond à 0,72 μ				Moyennes des T	Déplacements déterminés		Corrections des intervalles de la règle	Corrections provenant de deux autres séries d'observations		Moyennes des corrections
												par la règle	par les interférences				
				n_0	α	n						mm	mm	μ	μ	μ	μ
Valeurs des dix millimètres 40—50	...	50	..	.	.	.	2,2	2,8	3,8	3,2	3,0	1,0013	1,0019	+ 0,6	0,9	0,9	0,8
	$12^h\ 33^m$	49	17,20	3	0,3	13	5,0	4,3	4,8	4,9	4,8	0,9989	0,9999	+ 1,0	0,4	0,5	0,6
	38	48	20	2	2	5	3,3	3,7	3,2	2,9	3,3	0,9990	0,9997	+ 0,7	1,0	1,0	0,9
	42	47	30	2	4	4	1,8	2,2	1,9	1,9	2,0	0,9990	0,9991	+ 0,1	0,1	0,3	0,2
	46	46	31	1	3	1	1,2	0,2	0,3	0,7	0,6	1,0039	1,0046	+ 0,7	0,7	0,6	0,7
	51	45	32	1	4	21	5,8	6,0	5,5	6,1	5,9	0,9999	1,0005	+ 0,6	0,8	1,6	1,0
	56	44	38	1	4	6	6,0	6,0	5,4	5,9	5,8	1,0001	1,0003	+ 0,2	1,5	0,5	0,7
	$1^h\ 00$	43	40	1	5	5	6,1	5,5	6,3	5,7	5,9	0,9993	0,9998	+ 0,5	0,4	0,3	0,4
	03	42	42	1	6	3	4,8	4,9	4,9	4,8	4,9	1,0013	1,0027	+ 1,4	0,9	1,3	1,2
	07	41	46	1	4	14	6,7	6,6	6,5	7,0	6,7	1,0000	1,0001	+ 0,1	0,8	0,6	0,5
												cm	cm	μ	μ	μ	
Valeur du centimètre 4—5	...	50	..	.	.	.	4,8	4,8	4,3	5,2	4,8	...	...	...	..	..	..
	$1^h\ 34^m$	49	17,60	4	0,8	9	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	37	48	60	2	0,0	6	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	39	47	60	2	0,4	12	..	..	..	..	..	..	...	...	..	..	..
	42	46	61	1	0,3	7	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	45	45	62	1	0,9	4	..	..	..	..	..	1,00004	1,00070	+ 6,6	6,9	6,3	..
	48	44	63	1	0,5	8	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	.
	52	43	63	1	0,2	2	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	54	42	63	1	0,9	11	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	58	41	65	1	0,2	4	..	..	..	..	..	...	...	...	..	..	..
	60	40	68	1	0,4	8	5,4	5,3	5,2	5,8	5,3	...	...	...	..	..	..

observés d'une série d'observations qui ont servi pour la détermination des valeurs des dix millimètres; l'autre contient les nombres desquels résulte la valeur entière du centimètre quand on la détermine sans avoir égard aux traits des millimètres intermédiaires. La colonne numéro 14 donne les corrections des intervalles résultant des observations. J'ai ajouté deux colonnes numéros 15 et 16, donnant les corrections résultant d'autres séries d'observations. Il résulte des nombres des quatre dernières colonnes que les millimètres sont déterminés avec une erreur moyenne de 0,28 μ.

Le tableau suivant contient dans la deuxième colonne les valeurs des six centimètres déterminés directement et dans la troisième les sommes des valeurs trouvées des dix millimètres de chaque centimètre. Pour le centimètre 2—3

Centimètres de la règle	Valeurs directement trouvées	Les sommes des dix subdivisions	Différences
0—1	1,00073 cm	1,00063 cm	+ 1,0 μ
1—2	085	081	+ 0,4
2—3	102	108	— 0,6
3—4	069	096	— 2,7
4—5	066	059	+ 0,7
5—6	1,00079	1,00062	+ 1,7

j'ai trouvé en outre une valeur de 1,00046 cm; le grand écart de cette valeur doit être attribué à une grosse erreur due à un manque d'attention. Les valeurs des différences entre les nombres des deux colonnes correspondent aux valeurs des erreurs moyennes des nombres.

S'il s'agit de l'étalonnage d'une règle de précision longue d'un mètre je proposerai qu'on le fasse de la manière suivante. La longueur totale et la position de chacun des traits de décimètre rélative aux traits extrèmes seront déterminées comme à l'ordinaire sur le comparateur. Quant aux autres traits il faudra déterminer dans les intervalles

de décimètre la position des traits de centimètre par la méthode interférentielle, et, de même la position des traits de millimètre dans les intervalles de centimètre. En outre il faudra répéter pour un des décimètres la détermination de ses dix centimètres tant de fois qu'on finira par obtenir leur somme déterminée avec la même exactitude qu'a donnée l'examination sur le comparateur; par là on obtiendra le contrôle nécessaire de la concordance entre les deux différentes méthodes métriques employées. Peut-être voudra-t-on pour ce but déterminer directement les deux demi-décimètres par l'interférence de la même manière que les centimètres sans s'occuper des positions des traits intermédiairs entre les deux traits extrêmes.

Meddelt paa Møderne den 16. Januar 1920 og 21. Januar 1921.
Færdig fra Trykkeriet den 7. Juli 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 7.

ON THE LICHTENBERG FIGURES

PART II.

1. THE DISTRIBUTION OF THE VELOCITY IN POSITIVE AND NEGATIVE FIGURES
2. THE USE OF LICHTENBERG FIGURES FOR THE MEASUREMENT OF VERY SHORT INTERVALS OF TIME

BY

P. O. PEDERSEN

WITH TWO PLATES

KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1922

Introduction.

In Chapter IV of Lichtenberg Figures Part I[1] we have described a method for the measurement of the spreading-velocity of the positive and negative Lichtenberg figures, and the method was there used in determining the mean values of these velocities in the neighbourhood of the electrodes. In Chapter VII it was, furthermore, pointed out how a similar method may be used for the measurement of time-lag in electric sparks.

Since then we have carried out a rather lengthy investigation on this question, viz. time-lag in electric sparks, the results of which will be published elsewhere. In the course of this investigation it was found desirable to investigate how the spreading-velocity varies from the electrode, where the velocity is greatest, to the final boundary of the figure, where it is zero. It was also found necessary to make a closer study of the theory of these measurements and especially to investigate the possible errors introduced by sloping wave fronts. The results of our investigation of these two questions are presented in the present paper.

The main problem to be solved may be stated as follows: A Lichtenberg figure starts at a certain moment from

[1] P. O. Pedersen: On the Lichtenberg Figures Part I. Vidensk. Selsk. Math.-fysiske Medd. I, 11. Copenhagen 1919. In the following referred to as L. F. I.

an electrode and t seconds later its outer boundary has reached to a distance of r cm from the electrode. The described space r will then depend upon the time t, say

$$r = F(t). \tag{I}$$

The function F depends upon the amplitude of the impulse, the nature and density of the gas, the thickness of the photographic plate (P in Fig. 1), and possibly other conditions. The problem is to determine the function F.

This function being known, the velocity U, is given by

$$U = \frac{dF(t)}{dt} = U(t), \tag{II}$$

and the time-interval t corresponding to a known space r may be found by solving (I) with regard to t. We will write this solution in the form

$$t = f(r). \tag{III}$$

On the other hand if (II) or (III) are known we may therefrom deduct the relation (I).

The final range R of the figure will be given by

$$R = F(\infty). \tag{IV}$$

We have determined the relation (I) in two different ways:

a) By measurements of corresponding values of t and r by means of the method given in L. F. I. and briefly described in section 1. below.

b) By deducing the relation (II) mathematically from the shape of the separating line between two figures originating from straight electrodes. The details of this method are given in section 2. below.

In section 3. it is proved that the results obtained by means of a) and b) agree with each other.

Section 4. treats of the influence of sloping wave fronts, section 5. discusses some details with regard to the shape of the separating line, and section 6. contains some concluding remarks.

1. The Method used for the Measurement of Corresponding Values of the Time t and Space r in Relation (I).

The method used for these measurements is indicated in Fig. 1. E is a small influence machine, connected to the

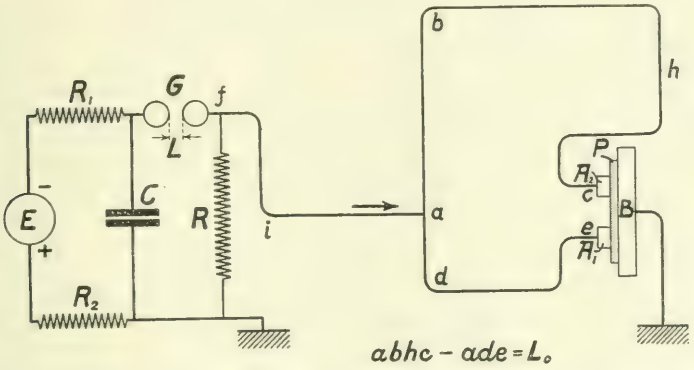


Fig. 1. Diagram of Circuit used for the Measurement of Corresponding Values of t and r in Formula (I).

condenser C through two large resistances R_1 and R_2, f. inst. two slate pencils. G is the primary spark gap, A_1 and A_2 two electrodes, the shape and relative position of which are shown in Fig. 2. A_1 and A_2 are placed on the sensitive film of a photographic plate P, resting on a metal plate B connected to earth. A wire $f\,i\,a$ connects the primary spark gap with the point a of the loop $e\,d\,a\,b\,h\,c$ connecting A_1 and A_2, and the length of the wire $a\,b\,h\,c$ is L_0 meters longer than $a\,d\,e$. One terminal of the condenser

C is connected directly to earth, the wire system and the electrodes A_1 and A_2 through the large resistance R.

In order to make a measurement the handle of the influence machine is slowly turned until a spark passes the spark gap G. An electric impulse or wave will then

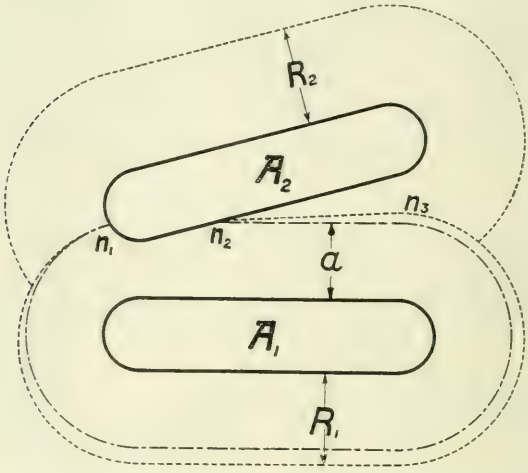


Fig. 2. Shape and Relative Position of the Lichtenberg Electrodes A_1 an A_2 in Fig. 1.

travel out along the wire fia, and at the point a this impulse is partly reflected and partly transmitted into the wires ab and ad. The reflected wave is travelling back along the wire aif, and the two transmitted waves travel respectively along the wires $abhc$ and ade. If the impulse impedances of the three wires meeting in the point a are equal, the amplitude of the reflected impulse will be $-\frac{1}{3}V_0$, while that of the transmitted impulses will be $\frac{2}{3}V_0$, the amplitude of the incident impulse being denoted by V_0.

Of the two transmitted impulses that one travelling along the wire ade will reach the electrode A_1 t_0 seconds

before the impulse travelling along $a\,b\,h\,c$ reaches the electrode A_2, where

$$t_0 = \frac{L_0}{v} = \frac{L_0}{3\times10^8}, \qquad \text{(a)}$$

the wire $a\,b\,h\,c$ being L_0 meters longer than $a\,d\,e$. It is supposed that the impulses travel with a velocity v equal to that of light. In reality the velocity will be a little smaller, and t_0 determined by means of (a) therefore comes out too small; but if the wires are not too close to other conductors this error will only be relatively unimportant.

The Lichtenberg figure originating from A_1 will therefore start t_0 seconds before a corresponding figure starts from A_2. The first figure has therefore spread over a space a (see Fig. 2) before a figure starts from A_2. The two figures will meet along a line $n_2 n_3$, the separating line, of which it is proved later on, that that part which is situated between the straight edges of the electrodes A_1 and A_2 generally is also very nearly a straight line. This straight part of the separating line starts from the point n_2 on the edge of A_2, and the distance from n_2 to the edge of A_1 is equal to the distance a travelled by the figure from A_1 in t_0 seconds. In this way corresponding values of the two variables in formula (I) are determined.

2. Impulses with Extremely Steep Front, Shape and Position of Separating Line.

We shall now consider how the position and shape of the separating line depends upon the function U in formula (II). In order to simplify our consideration we suppose, for the present, that the fronts of the impulses arriving at the electrodes A_1 and A_2 are extremely steep. We may then

indicate the velocities of the figures spreading from A_1 and A_2 by means of the curves $U_1(t)$ and $U_2(t)$ shown in Fig. 3, I. The velocity U_1 starts at the time $t = 0$

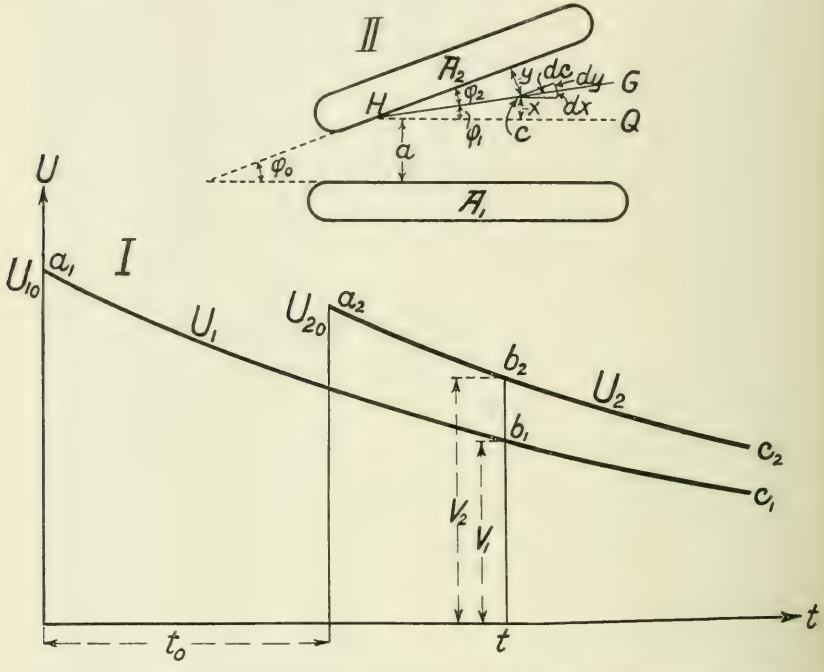


Fig. 3. Part I: Velocity Curves U_1 and U_2 for Figures spreading from respectively A_1 and A_2, the Figure from A_1 starting t_0 seconds before that from A_2.
Part II: Position of the Electrodes A_1 and A_2 and of the Straight Part HG of the Separating Line.

with the initial velocity U_{10}, and U_2 at the time $t = t_0$ with the velocity U_{20}.

At the moment the figure starts from A_2 the outer boundary of the figure from A_1 will be at a distance a from the edge of A_1, where

$$a = \int_0^{t_0} U_1 \cdot dt. \tag{1}$$

The separating line starts at the point H on the edge of

A_2 just reached by the figure from A_1 at the moment the figure from A_2 starts (see Fig. 3, II). The distance of H from the edge of A_1 is therefore equal to a.

Later on it will be proved that that part HG of the separating line which is lying between the straight edges of A_1 and A_2 is also a straight line for all values of the time interval t_0.

We shall now consider the mathematical consequences of this straightness of the separating line with regard to the possible forms of the velocity function U.

Let dc be an element of the straight separating line (see Fig. 3, II), we have then with the symbols used in the figure:

$$dx = dc \cdot \sin \varphi_1, \quad \text{and} \quad dy = dc \cdot \sin \varphi_2.$$

At the same time we have

$$dx = U_1 \cdot dt, \quad \text{and} \quad dy = U_2 \cdot dt,$$

dt being the time it takes to form the element dc of the separating line while U_1 and U_2 are the instantaneous values of the two velocities at the moment t.

We have accordingly

$$\frac{dy}{dx} = \frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1} = \frac{U_2}{U_1} = k, \tag{2}$$

were k is a constant.

Equation (2) may be written

$$U_2(t) = k \cdot U_1(t). \tag{3}$$

If, instead of the time interval t_0 we choose $t_0 + dt$, the separating line will also be straight, but the corresponding constant k will have a different value k' dependent upon dt but independent of t. We may therefore write

$$k' = k(1 + \alpha\, dt),$$

were α is a constant.

Instead of (3) we get

$$U_2(t-dt) = k' \cdot U_1(t). \tag{4}$$

From (3) and (4) it is easily deduced that

$$\frac{dU_2}{U_2} = -\alpha \cdot dt,$$

or

$$U_2(t) = U_2' \cdot e^{-\alpha t} = U_{20} \cdot e^{-\alpha(t-t_0)}, \tag{5$_1$}$$

and therefore

$$U_1(t) = U_{10} \cdot e^{-\alpha t}, \tag{5$_2$}$$

the value of the constant k being

$$k = \frac{U_{20}}{U_{10}} \cdot e^{\alpha t_0}. \tag{5'}$$

When the separating line is straight, the velocity functions must necessarily be those given in (5_1) and (5_2) in which U_{10}, U_{20}, and α are constants. And vice versa with these velocity functions the part of the separating line under consideration will always be straight.

It follows from equation (5_2) that

$$r = F(t) = \int_0^t U_1 \cdot dt = \frac{1}{\alpha} \cdot U_{10} \cdot (1-e^{-\alpha t}), \tag{6}$$

and the range

$$R_1 = \frac{1}{\alpha} U_{10}, \tag{7}$$

or

$$U_{10} = \alpha R_1. \tag{7'}$$

Equations (6) and (5_2) may therefore be written:

$$r = F(t) = R_1(1-e^{-\alpha t}), \tag{8}$$

and

$$U_1 = \alpha(R_1 - r) = U_{10} - \alpha r. \tag{9}$$

The velocity decreases linearly with increasing distance from the edge of the electrode.

We shall next determine how the angle φ_2 between the separating line and the electrode A_2 depends upon the

ratio of the velocities and on the angle $\varphi_0 = \varphi_1 + \varphi_2$ between A_1 and A_2.

We evidently have (see Fig. 3, II):

$$\frac{\sin \varphi_2}{\sin \varphi_1} = \frac{U_2(t)}{U_1(t)} = \frac{U_{20}}{U_{10}} \cdot e^{\alpha t_0} = \frac{U_{20}}{U_{10}} \cdot \frac{R_1}{R_1 - a} = c \cdot \frac{R_1}{R_1 - a}, \quad (10)$$

where $c = \dfrac{U_{20}}{U_{10}}$ is the ratio between the velocities just at the edges of the electrodes, and a is the distance travelled in t_0 seconds by the figure originating from A_1.

Supposing the angles φ_1 and φ_2 are so small that in formula (10), without any serious error, we may substitute φ_1 and φ_2 for respectively $\sin \varphi_1$ and $\sin \varphi_2$, this formula is then reduced to

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \Delta\varphi = \varphi_0 \frac{a - (1-c) R_1}{(1+c) R_1 - a}. \quad (10_1)$$

The angle φ_2 is then given by

$$\varphi_2 = \tfrac{1}{2} (\varphi_0 + \Delta\varphi). \quad (11)$$

If $U_{10} = U_{20}$, $(c=1)$, equation (10_1) reduces to

$$\Delta\varphi = \varphi_0 \frac{a}{2R_1 - a}. \quad (10_2)$$

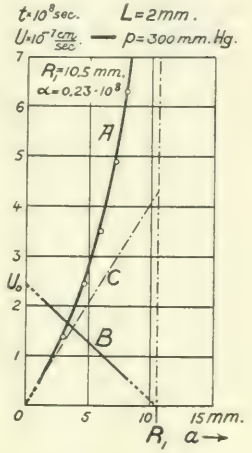


Fig. 4. Negative Figures.
$L = 2$ mm;
Pressure $p = 300$ mm Hg.
$R_1 = 10.5$ mm;
$\alpha = 0.23 \times 10^8$.

In the following the formulae (11) and (10_1) or (10_2) are used for the calculation of the angle between the separating line and A_2.

3. Experimental Proof by Means of the Method described in Sect. 1 of the Velocity Functions deduced in Sect. 2.

In Figs. 4—6 the points indicated by small circles represent corresponding values of a and t_0 determined by the method described in sect. 1, while the curves marked

A represent the theoretical relationship between a and t_0 according to equation (8), viz.:

$$a = R_1 (1 - e^{-\alpha t_0}).$$

The value of R_1 is measured directly on the photographic plate, while for α we have chosen such a value that the experimental points fall as closely as possible to the curve A.

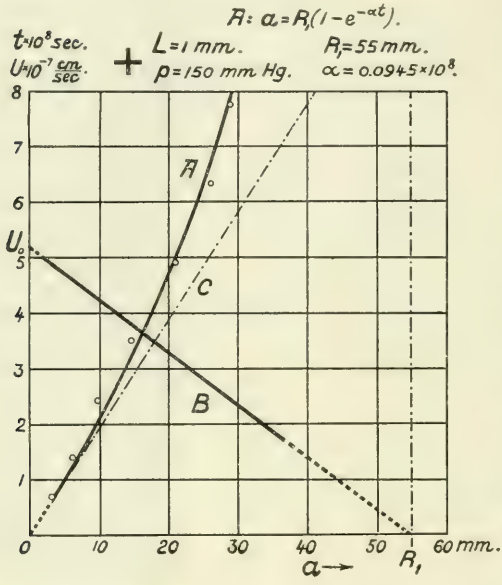


Fig. 5. Positive Figures: $L = 1$ mm; $p = 150$ mm. Hg.; $R_1 = 55$ mm; $\alpha = 0.0445 \times 10^8$.

Taking into account that there is only one arbitrary constant, namely α, the value of which can be chosen so as to accommodate the theoretical and the experimental values as much as possible, we may say that the results obtained by the two methods agree very well with each other.

In Figs. 4—6 the straight lines B represent the spreading-velocity of the figures at different distances from the electrodes according to formula (9). The equation of those lines is therefore

$$U_1 = \alpha (R_1 - a) = U_{10} - \alpha a. \qquad (9')$$

The broken lines C represent the tangents to the A-curves at the origin.

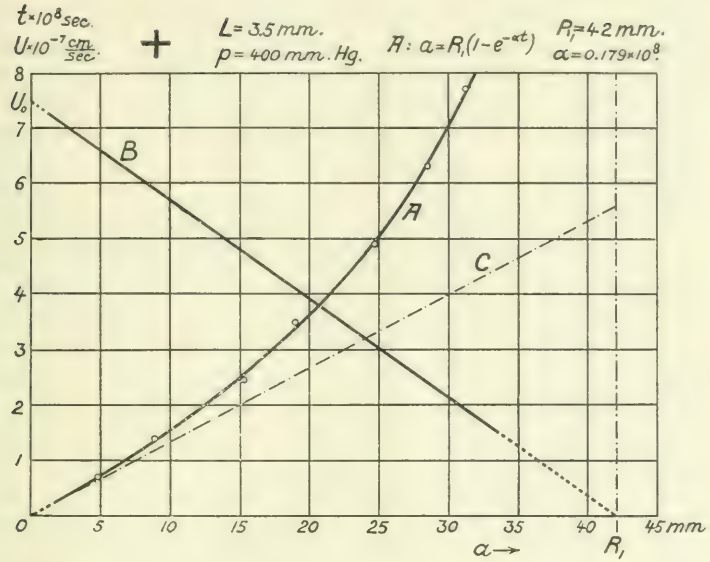


Fig. 6. Positive Figures. $L = 3.5$ mm; $p = 400$ mm Hg.; $R_1 = 42$ mm; $\alpha = 0.179 \times 10^8$.

In Fig. 7 the curve D represents the velocity function corresponding to the A-curve in Fig. 5.

The outermost parts of the velocity lines B in Figs. 4—6 and D in Fig. 7 are shown in broken lines and are only to be considered as theoretical extrapolations. It is hardly probable that the velocity goes down quite to zero, but the reduction in the range caused hereby is probably small.

Besides the experiments, of which the results are given in Fig. 4—6, we have made a number of other investigations aiming at the determination of the dependence of α upon spark length, gas pressure etc.

The results of these investigations are shown in Figs. 8 and 9 for positive and negative figures respectively. The values of α seem in both cases to be rather independent of the spark length but to increase linearly with increasing

pressure of the gas and much more rapidly for positive than for negative figures. In both cases the value of α seems to converge towards a definite value — about 0.075 $\times 10^8$ for positive and 0.15×10^8 for negative figures — when $p \rightarrow 0$.

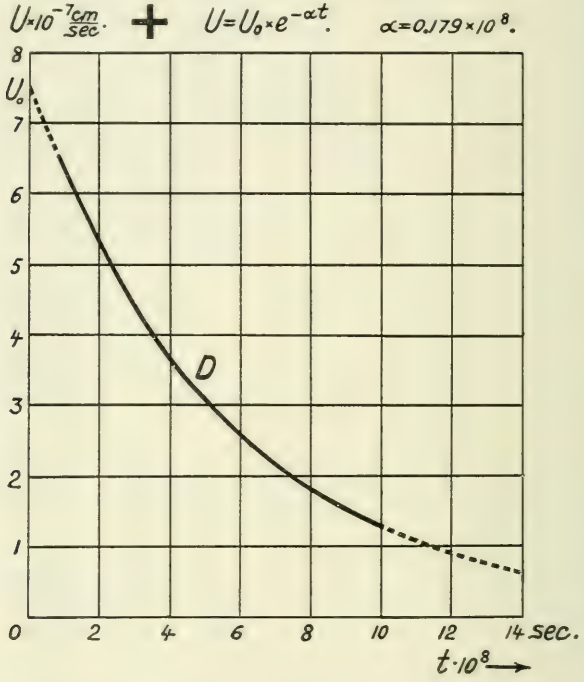


Fig. 7. Theoretical Velocity Curve corresponding to Curve *A* in Fig. 5.

In the upper parts of Figs. 8 and 9 are also shown the corresponding values of the range R and the initial velocity V_0. In most cases the ratio between gas pressure and spark length (both in mms.) has been equal to 100. Where this is not the case a number at the experimental point gives the value of that ratio. The curves marked R and U_0 give — for the said ratio equal to 100 — an approximate repre-

sentation of the range and the velocity as depending upon the pressure of the gas.

According to the evidence given on the preceding pages

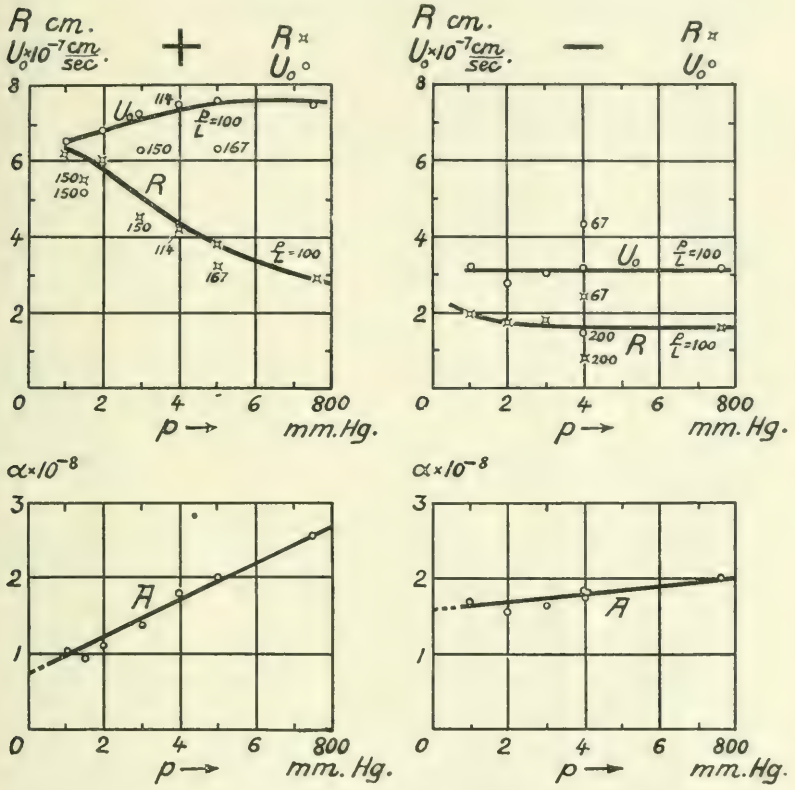


Fig. 8. Positive Figures. The values of the Coefficient α, the Range R and the initial Velocity V_0 as dependent upon the Pressure p and Spark Length L.

Fig. 9. Negative Figures. [In the lower parts of Figs. 8 and 9 the Ordinates are $\alpha \cdot 10^{-9}$ and not $\alpha \cdot 10^{-8}$ as indicated in the Figures.]

there can be but little doubt that our solution — represented by the equations (5_2), (8) and (9) — of the problem treated of is substantially correct.

In what follows we shall treat of some possible sources

of errors and their elimination, investigate in some detail the general shape of the separating line and last but not least furnish some experimental evidence of the straightness of the often mentioned part of this line.

Before closing this section it is necessary, however, to make a single remark. The spreading-velocity of the Lichtenberg figures, with which we are dealing here, are by no means the same as the velocities, by which the "sliding sparks" (Gleitfunken) studied by M. Toepler[1] extend themselves. It will be shown elsewhere that the two phenomenae, Lichtenberg figures and sliding sparks, differ very much from each other. Toepler found — by making use of the velocity of sound waves — that the velocity of a sliding spark is practically constant almost to the end of the spark, and there is hardly any reason to doubt the correctness hereof.

4. The Influence of Sloping Wave Fronts on the Shape of the Separating Line.

We have until now supposed that the wave fronts of the impulses were extremely steep in which case the initial velocity at the edge of the electrodes is also the maximum velocity. Generally, however, the wave fronts are more or less sloping, increasing gradually from zero to the maximum amplitude of the impulse. The velocity will then also increase gradually up to its maximum value U_0' (see Fig. 10 Part III). The duration of the sloping front is in Fig. 10 Part II—IV taken to be equal to τ_0. The amplitude of the impulse is taken as constant for all values of t greater than τ_0 (see Fig. 10 Part II) and for the same values of t the velocity is supposed to decrease exponentially with t.

[1] M. Toepler: Ann. d. Phys. (4) 21, p. 193—222, 1906.

We now extend this exponential velocity curve backwards to the point d_1, which is chosen in such a way that the two shaded areas, $o_1 e_1 b_1$ and $b_1 d_1 c_1$ are equal. The velocity corresponding to the point point d_1 is denoted by U_0 and

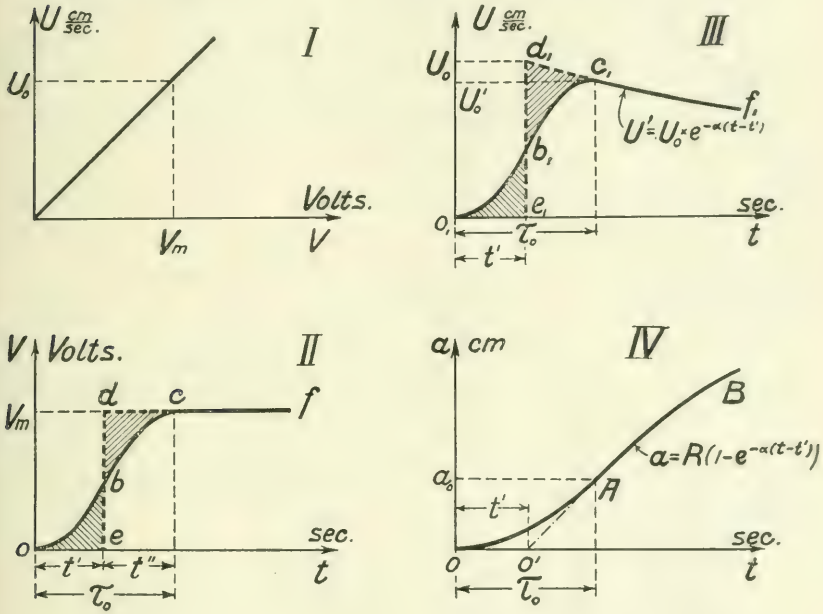


Fig. 10. The straight Line in Part I represents a Linear Relationship between the Velocity at the Edge of the Electrode and the Voltage of same.

In Part II the Line $o\,b\,c\,f$ represents the Front of an Impulse. The curve $o_1 b_1 c_1 f_1$ in Parts III represents the Corresponding Velocities.

The curve OAB in Part IV represents the Distance travelled by the Outer boundary of the Figure in the Time t.

we call the curve $d_1 c_1 f_1$ the equivalent velocity curve, the equation of which is

$$U' = U_0 \cdot e^{-\alpha (t-t')} \quad [U' = 0 \text{ when } t < t']. \qquad \text{(b)}$$

The distance a which the outer boundary has reached in the time t is given by

$$a = \int_0^{t_0} U \cdot dt\,, \qquad \text{(c)}$$

and for all values of t_0 greater than τ_0 we may in this formula substitute the equivalent velocity U' for the actual velocity U.

In Fig. 11 we have shown two identical velocity curves U_1 and U_2 with a time interval of t_0 seconds and the corresponding distances r_1 and r_2 travelled by the figures from A_1 and A_2. It will presently be shown that what is measured on the photographic plate is the time interval

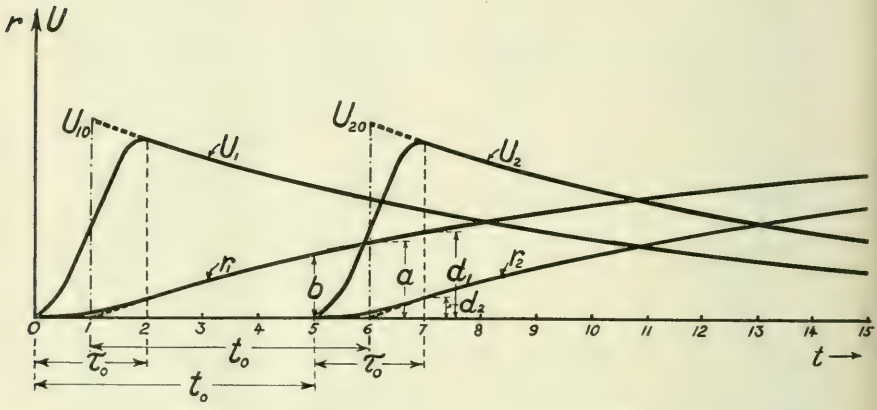


Fig. 11. Two identical Velocity Curves U_1 and U_2 with a Time Interval of t_0 and the Corresponding Distance Curves r_1 and r_2.

between the steep fronts of the equivalent velocity curves. What really is desired is to know the interval between the fronts of the two corresponding electrical impulses. In so far as the two impulses are identical in shape the time interval between the impulses will be exactly equal to the interval between the steep fronts of the equivalent velocity curves. If the two impulses have differently shaped fronts it is perhaps a little doubtful how to define the time interval between them. In this case the most natural way to define this time interval will presumably be the following: The front of the voltage

impulse $obcf$ (see Fig. 10 Part II) is transformed to the "equivalent" voltage curve with vertical front, $ebdcf$, where the position of the vertical front ed is chosen in such a way that the two areas oeb and bdc are equal. The time interval between the two voltage impulses is then taken as the interval between the vertical fronts of the two equivalent voltage impulses. If, as indicated in Fig. 10 Part I, the velocity U is proportional to the voltage V, the time interval between the vertical fronts of the equivalent velocity curves is very nearly equal to the time interval between the vertical fronts of the equivalent voltage impulses. Even in the cases where there is no proportionality between U and V the two time intervals will very nearly be equal. We may, therefore, without serious errors take the time interval between two voltage impulses as the time interval between the vertical fronts of the equivalent velocity curves, and this last interval is, as will be shown shortly, equal to the t_0 measured on the photographic plate. In all cases where the wave fronts of the two impulses are identical in form the error is zero.

In order to illustrate the influence of sloping wave fronts we have in Fig. 12 shown the separating line which would result from the two velocity curves shown in Fig. 11 and with a time interval of $t_0 = 5$. If the wave fronts were vertical the straight part ed of the separating line would be continued to the point c at the edge of A_2. The sloping of the wave fronts causes the part dc of the separating line to bend down to the position db_2. The distance of the point b_2 from the edge of A_1 is equal to the distance b travelled by the figure from A_1 at the moment when the figure from A_2 just begins to start (see Fig. 11). The separating line again starts from the edge of A_2

at the point b_1 where the distance from A_1 again is equal to b. From the last point the separating line goes in a bent curve to the point g.

It is very easy by means of the r_1- and r_2-curves of Fig. 11 to draw the separating line in Fig. 12 and corresponding distances are marked in the same way in these

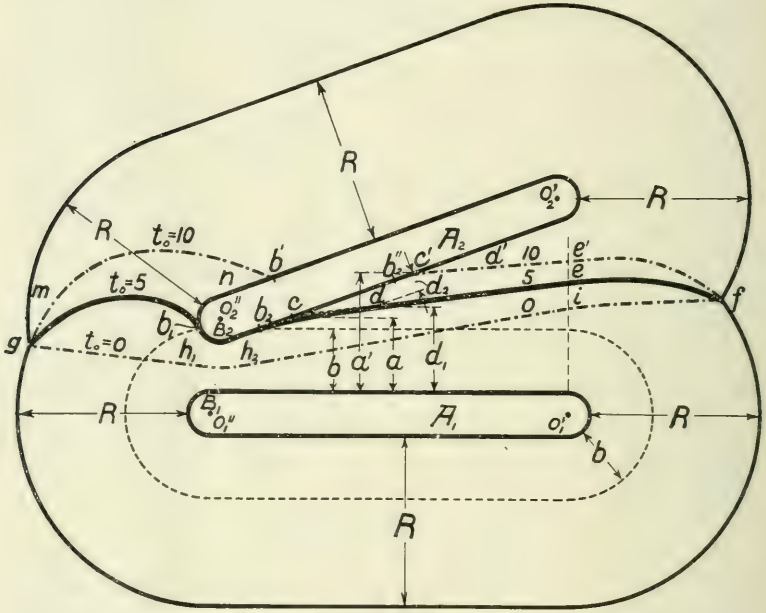


Fig. 12. Two Separating Lines corresponding to the Sloping Wave Fronts of Fig. 11. One for $t_0 = 5$ shown with a Heavy Line, the other, corresponding to $t_0 = 10$, in a broken Line. The final Range R is the same in both Figures.

two figures. Between the points d and e the separating line according to section 2., is a straight line, and, if extended beyond d, this straight line cuts the edge of A_2 in a point c. It is easily seen from Fig. 11 that the distance a of this point c from the edge of A_1 is equal to the distance travelled by the figure from A_1 at the moment,

the figure would start from A_2 if the velocity curve was the equivalent one with vertical front. The distance a is therefore equal to the distance travelled in the time t_0 by a figure spreading out according to the equivalent velocity curve. Such distances a it is which are plotted against the corresponding values of t_0 in Figs. 4—6.

5. The General Shape of the Separating Line. Experimental Proof of the Straightness of Part of this Line.

In Fig. 12 we have — besides the separating line already mentioned — in broken lines shown two other lines based on the velocity curves of Fig. 11 and corresponding to respectively $t_0 = 0$ and $t_0 = 10$. The common ends of all these separating lines will be at the points g and f. For $t_0 = 0$ the outer ends gh_1 and if of the separating line are straight lines passing vertically through the middle points of the two center lines $o'_1 o'_2$ and $o''_1 o''_2$. The part $h_2 i$ of this separating line is also a straight line, namely the bisector of the angle between the edges of A_1 and A_2. For $t_0 = 10$ the straight part of the separating line is $e' d'$, while a' is the distance travelled by the outer boundary of the figure from A_1 in the time $t_0 = 10$.

In order to compare the theoretical with the actual separating line we have in Figs. 13, and 16—18 reproduced two positive and two negative velocity figures with the theoretical separating lines indicated by broken lines. We shall later on discuss the agreement between the actual and the theoretical separating lines. It is necessary to point out, however, that for such lines as the one shown in Fig. 12 corresponding to $t_0 = 10$ it is impossible for the figure from A_1 to reach the area in the neighbourhood of

n, and the figure from A_2 cannot turn round sufficiently to cover the area at m. The figures from A_2 will therefore cover the area n and the figure from A_1 the area m, as also appears from the Figs. 13, 16 and 18.

Fig. 13. Negative Velocity Figure. Broken Line shows Theoretical Form of Separating Line.

With negative figures it is impossible to obtain a separating line as that corresponding to $t_0 = 10$ in Fig. 13 without a spark passing between the points B_1 and B_2 on respectively A_1 and A_2. Such a spark may pass so early that it alters the position of the separating line. In velocity or time measurements by means of negative figures it is, therefore, always necessary to place the electrodes A_1 and A_2 at such a distance from each other that the point

where the separating line reaches the edge of A_2 is rather close to the point B_2. With positive figures, where the tendency to spark-over is much smaller, the position of A_1 and A_2 is not so critical. [1]

The two end points f and g of the separating line (see Fig. 12) deserve a little consideration. Supposing the ratio of the instantaneous velocities of the two figures is known it is easy to determine the direction of the separating line at these points. In Fig. 14 the line fp is vertical to fo'_1. At the time t the figure from A_1 has travelled the distance $R-\Delta r_1$ and the figure from A_2 the distance $R-\Delta r_2$, where R is the final range. The ratio $\frac{\Delta r_2}{\Delta r_1}$ must, according to the equations, (3) and (5_2), be equal to the constant ratio k of the velocities. It is easily shown that the angle ψ between the tangent to the separating line at f and the line fp is determined by

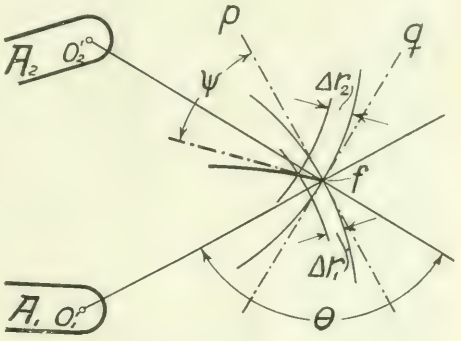


Fig. 14. Direction of the Tangent to the Separating Line in the End Point f.

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{\sin\theta}{k+\cos\theta}, \tag{12}$$

where θ is the angle between the lines fo'_1 and $o'_2 f$.

If the angles ψ and θ are known, the ratio k is given by

$$k = \frac{\sin\theta}{\operatorname{tg}\psi} - \cos\theta. \tag{13}$$

From equation (12) it follows that

[1] This difference between positive and negative figures will be discussed elsewhere.

for $k = \infty, \quad 1, \quad 0$

we have $\psi = 0, \quad \frac{1}{2}\theta, \quad \theta.$

The correctness of these values is evident.

From equation (8) it follows, that

$$k = e^{\alpha t_0} = \frac{R}{R-a}. \tag{14}$$

That is, the value of the ratio k depends only on the values of R and a.

We have until now supposed that the final ranges R_1 and R_2 of the figures from A_1 and A_2 are equal. Generally that is not the case, R_2 for positive figures being somewhat smaller and for negative figures considerably greater than R_1. Further particulars about this question are to be found in L. F. I p. 32—33 and need not be discussed here. It is sufficient to point out that the position of the point c in Fig. 12 — and therefore the measured value of a — depends solely on the velocity (and range) of the figure from A_1. If, however, $R_1 \neq R_2$, the position of the points f and g are changed and the equations (12) and (13) do not hold good any longer.

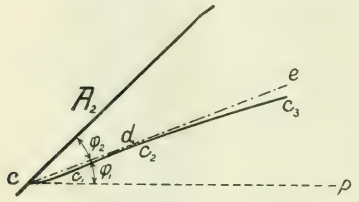


Fig. 15. $c\,c$ Theoretical Separating Line. $c\,c_1\,c_2\,c_3$ Actual Separating Line deformed by the Electric Field from the Charge on A_2 and its Figure.

Even if $R_1 = R_2$, the electrical fields due to the figures themselves will to a certain extent alter the theoretical forms of the separating lines. This deformation is, however, in most cases very small. We shall briefly consider these influences and suppose for the sake of simplicity that the front of the impulse is vertical. The figure from

A_1 (see Fig. 15) has just reached the line cp at the moment the impulse reaches A_2. If then the ratio between the velocity of the two figures is constant, the separating line will be a straight line ce through the point c. The electric field due to the charge on A_2 and on the figure spreading from A_2 will, however, cause some slight deformations of

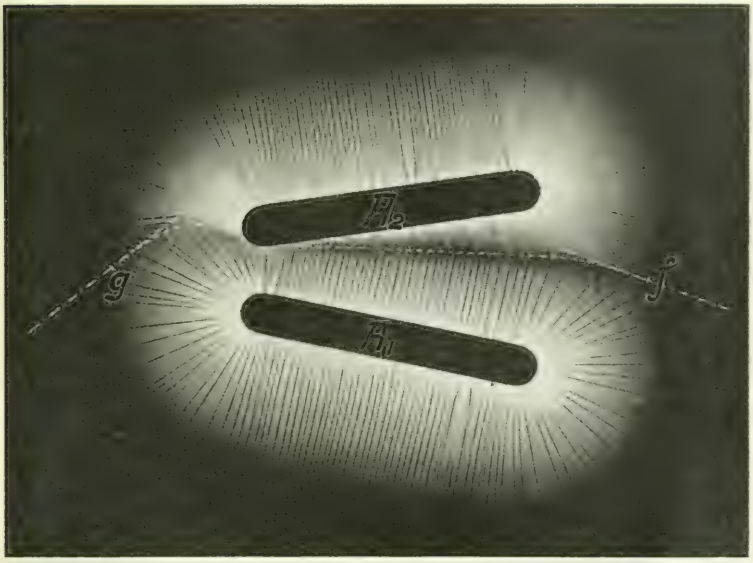


Fig. 16.

this line. The main effect of this field is that it retards the spreading of the figure from A_1 especially between the points c and d. Another, but generally very small effect, is the retardation of the spreading-velocity of the figure from A_1 between the points d and e resulting in a bending down of the separating line as shown in the curve $c_2\, c_3$. This effect is only perceptible if the point e is at a distance from A_1 very nearly equal to the final range of the figure

from A_1. In this case the electric density is much greater above than below the separating line and the figure from A_1 will therefore be retarded.

It is mainly in positive figures that the deformation at c_1 appears. This is no doubt, partly at least, due to the fact, that positive figures do not commence to spread be-

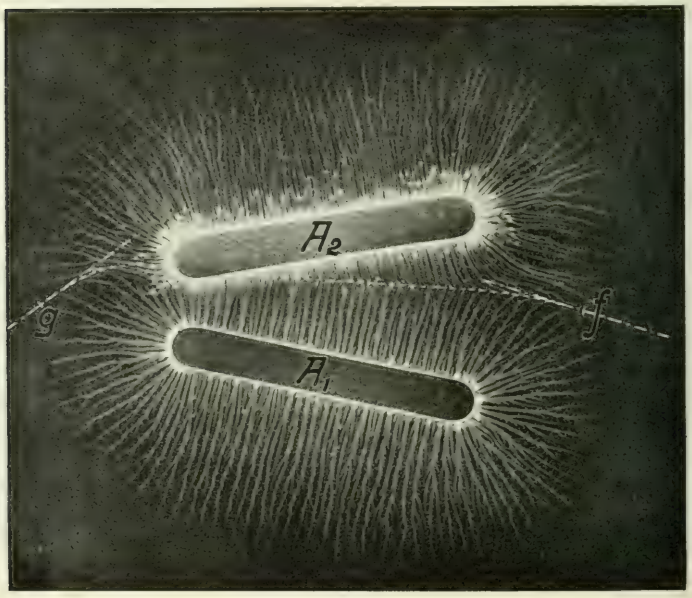


Fig. 17.

fore the tension has attained a certain value dependent upon the condition in the experiment, compare L. F. I p. 51 and 54, and the note on page 32 in the present paper.

Generally speaking the above mentioned deformations of the straight separating line are only very small and the position of the point c may therefore be determined with considerable accuracy. It is a great help in this that the

angle φ_2 which the theoretical straight separating line forms with A_2 may be calculated according to equation (10_2).

How closely the theoretical form of the separating line agrees with the actual one will be evident from an inspection of the negative velocity figure in Fig. 16 and the positive ones in Fig. 17 and 18. Furthermore we have on

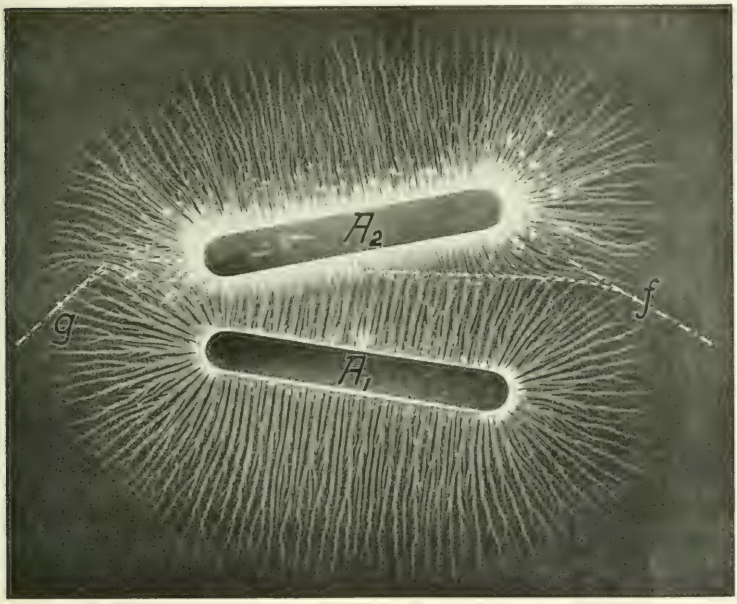


Fig. 18.

Plate 1 and 2 shown some magnifications of the straight part of the separating line from some positive — Plate 1 parts I-IV and Plate 2 Parts I-II — and negative — Plate 2 Parts III-IV — velocity figures. A closer inspection will show the remarkable "straightness" of these parts of the separating line. The bending down of this line close to A_2 in Parts II-IV on Plate 1 is due to a sloping wave front (see Fig. 12) and to the electric field from A_2, com-

pare Fig. 15. The bent part $a\,b$ in part II on Plate 2 is due to the end of A_1.

From an inspection of the figures on Plate 1 and 2 it is evident that the straight part of the separating line may — with the use of a magnifying glass — be drawn with great certainty. When the negative velocity figures in Figs. 13 and 16 give the impression that there is a rather great uncertainty with regard to the position of that line, this is only due to the circumstance that some of the details which serve to fix the exact position of the said line — and which are to be seen in parts III and IV of plate 2 — although very clear in the original plates have been lost in the copies.

As a further verification of the correctness of our results we may compare the angle φ_2 between the electrode A_2 and the straight part of the separating line measured on the plate with the value of that angle calculated according to the equations (10_2) and (11). A long series of measurements have shown that the observed and the calculated values of φ_2 agree fairly well, the differences being within the limits of possible errors. As an example we quote in Table 1 three such sets of measurements.

Table 1. Positive Velocity Figures.

Plate	R	a	φ_0	$\Delta\varphi$	φ_2 cal.	φ_2 obs.	φ_2 cal. — φ_2 obs.
M. 324	30 mm	8.6 mm	22°	3.7°	12.8°	12.5°	+ 0.3°
» 320	31 »	10.9 »	21°	4.5°	12.5°	12.6°	— 0.1°
» 327	34 »	13.0 »	19°	4.5°	11·8°	12.2°	— 0.4°

The two negative velocity figures Figs. 13 and 16 and a third one not reproduced here seem to form an exception to this agreement. The data for these three figures

Table 2. Negative Velocity Figures.

Plate	R	a	φ_0	$\Delta\varphi$	φ_2 cal.	φ_2 obs.	φ_2 cal. — φ_2 obs.
M. 319	32 mm	9.0 mm	21.2°	3.5°	12.3°	10.0°	+ 2.3°
» 320	25 »	9.5 »	19.2°	4.4°	11.8°	10.2°	+ 1.6°
» 321	32 »	12.0 »	20.0°	4.6°	12.3°	10.6°	+ 1.7°

are collected in Table 2, from which it appears that the calculated values are decidedly greater than those observed, and the differences are outside the limit of the possible errors. The cause of this discrepancy is the following:

As mentioned before the final range R_2 is — with relatively great values of t_0 — considerably greater than the range R_1. In order to investigate the correctness of the equations (12)—(14) for negative figures it was necessary to arrange matters in such a way that the two ranges become equal. In order to obtain this equality in range a shunt was inserted between the point c (see Fig. 1) and earth and the resistance of this shunt was given such a value that $R_1 = R_2$. Another effect of this shunt is, however, that the voltage at A_2 becomes somewhat less than the voltage at A_1, and consequently φ_2 obs. must be smaller than the value of φ_2 calculated by means of the equations (10_2) and (11).

In Figs. 13 and 16—18 we have shown the direction of the tangents to the separating line at the points f and g calculated by means of the equations (12)—(14). For the points f the calculated direction of the tangent agrees fairly well with the actual direction of the separating line at these points. For the points g there is no such agreement and the cause hereof is mentioned before and needs no further comment. Still it may be worth while to point out that the lines in the negative figures are straight from the

electrode A_1 and right to the theoretical separating line in the neighbourhood of the point g, and that they have a rather sudden bend where they pass over the said line, see especially Fig. 13.

The experiments have thus confirmed all the conclusions which we have drawn from the equations (5_2), (8) and (9).

6. The Measurement of Very Small Intervals of Time. Concluding Remarks.

We are now in such a position that we can use the spreading of the Lichtenberg figures for the determination of a very small interval of time t_0 which passes from the moment one electric impulse reaches the electrode A_1 to the moment when another impulse reaches A_2. In order to do this it is only necessary to determine the corresponding A-curve with a as abscissa and t_0 as ordinate, where a is the distance from the point c to the edge of the electrode A_1, c being the point where the straight part of the separating line cuts on the edge of A_2, see Figs. 3—6 and 12.

In practice there is no difficulty in fixing the position of the straight part of the separating line with sufficient accuracy. It is most easily done in the following way: A preliminary line is drawn and the corresponding value of a measured. With this value of a and the measured value of R_1 the angle φ_2 is calculated from the equations (10_2) and (11). A new straight line forming this angle with A_2 is then drawn in such a position, that it coincides as closely as possible with the actual separating line. In doing this a magnifying glass is of great help. If the new value of a corresponding to this separating line does

not differ considerably from the first, the new value of a may be taken as the correct one, if not, the procedure must be repeated once more. With a little experience this repetition will generally be found unnecessary. With the thus determined value of a we take from the A-curve the corresponding value of t_0.

This is, however, only true for those parts of the curves A in Figs. 4—6, which are drawn in full line. There is some uncertainty both for very small values of a and for such values which are but little smaller than the final range R. With regard to the first part there can be no doubt whatever that the wave front is not vertical, and the A- (and B-) curves must therefore necessarily have another form than that corresponding to equation (8) and (9). The first part of the A- and B-curves will, really, have a shape similar to that shown in dotted lines in Fig. 19. The A-curve will start from a point $-t'$ of the t-axis and the B-curve from the origin. The velocity curve will also, as shown in Fig. 20, start from the point $-t'$ of the t-axis. The duration of the sloping wave front is in both figures denoted by τ_0, and the symbols t' and t'' are the same as those used in Fig. 10.

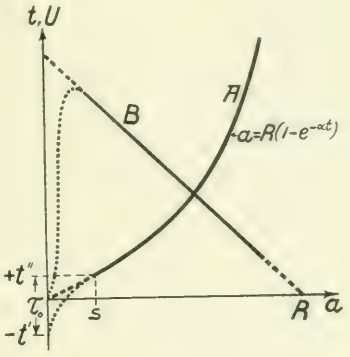


Fig. 19. Probable Form of the A- and B-Curves for Sloping Wave Front and for Very Small Values of a.

In the Figs. 4—7 t_0 is the time interval between the arrivals of the vertical fronts of the equivalent waves and, as shown before, the irregularities due to the sloping of

the wave fronts will not have any influence on the form or position of the A-curve for all such values of a which are greater than s, see Fig. 19, and these irregularities will have no influence whatever on the determination of the time interval t_0 between two impulses when $t_0 > t''$.

The duration, $\tau_0 = t' + t''$, of the sloping wave front is certainly very short. For the determination of the intervals below 5×10^{-9} seconds it would be desirable to know the exact form of the wave front. Some preliminary experiments with this object in view have been made, but the problem is rather difficult and no definite information can be given at present.

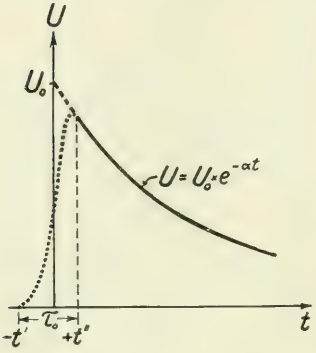


Fig. 20. Probable Form of the Velocity-Time Curve for Sloping Wave Front.

An inspection of the Figs. 4—6 and 8—9 will show that the method, as developed at present, is most convenient for the measurements of time intervals between 0.5×10^{-8} and 10×10^{-8} seconds. There is no doubt, however, that its useful domain can be extended down to or even below 1×10^{-9} seconds and up to say 2×10^{-7} seconds.

With regard to the other point of uncertainty, where the value of a approaches that of the range R, it is quite evident that such great values of a cannot be used for any exact measurements of t.

There still remains one question which ought to be mentioned: Do the figures start immediately when the voltage reaches the electrode or is there some delay? For the measurement of t_0 this question is, however, without any

great importance — compare section 5. — and we shall therefore not enter into any detailed discussion of it at present, but this problem, which is closely connected with that of the formation of electric sparks, will be treated of elsewhere. A few words will, however, have to be said here with regard to some remarks by K. Przibram [1]. There is no doubt whatever that the formation of a positive figure does not begin before the voltage has reached a certain value dependent upon gas pressure and several other circumstances. This has already been pointed out in L. F. I, p. 52 and 54. We did not, however, mention this on p. 60 of that paper, where we said: "Supposing the two figures start simultaneously the ratio of the distances from the electrodes to the neutral discharge will be equal to the ratio of their velocities." The reason was that our main object then was to prove conclusively that the velocity of the positive is greater than that of the negative figures. A possible time-lag in the start of the positive figures would not invalidate our arguments, and we therefore did not think it necessary to enter into any further discussion of that point.

K. Przibram's interesting investigations seem to prove that there is a greater retardation in the start of the positive figures than could be explained by the existence of the above mentioned minimum voltage. Other circumstances point in the same direction. We do not, however, believe that this question, which is of considerable interest in several ways, can be considered as definitively settled.

[1] K. Przibram: (1). Phys. Zeitschrift 21, p. 480—484, 1920. (2). Wien. Ber. Math.-naturw. Kl. II a, 129, p. 151—160, 1920.

Résumé.

It has been shown that the three equations (I)—(III) on page 2 have the following forms:

$$r = R(1 - e^{-\alpha t}), \qquad (I')$$

$$U = \alpha R e^{-\alpha t} = U_0 \cdot e^{-\alpha t}, \qquad (II')$$

and

$$t = \frac{1}{\alpha} \operatorname{lognat} \frac{R}{R - a}. \qquad (III')$$

Some values of the constant α are given in Figs. 8 and 9.

The author desires to express his thanks to Mr. J. P. Christensen and Mr. A. G. Jensen for their valuable assistance during this investigation.

The author also desires to acknowledge his indebtedness to the Carlsberg Fund for its support of these investigations.

The Royal Technical College, Copenhagen,
Telegraph and Telephone Laboratory.

Bibliography II

containing some papers which were overlooked in the preparation of the first Bibliography or which have appeared since its publication.

Ragnar Arpi: Synthetische Studien über Dendritenstruktur, auf Metallographie und elektrische Entladungen angewendet. Arkiv f. mat., astr. och fysik. Bd. 8. Nr. 14. 1912.

B. Ell: Ny method att medels ljuskänsligt preparerade papper eller plåtar åskådliggöra kraftlinjernas riktning och relativa antal i ett elektrisk fält. Teknisk Tidskrift. Afd. Elektroteknik. 51. Årg. p. 49—55. 1921.

K. Przibram: 1. Beiträge zur Kenntniss des verschiedenen Verhaltens der Anode und Kathode bei der elektrischen Entladung. Wien. Ber. Math. naturw. Cl. Bd. C VIII. Abth. II a. p. 1161—1171. 1899.

— 2. Vorläufige Mitteilung über die photographische Aufnahme der elektrischen Entladung auf rotierenden Films. Ibid. Bd. C IX (II a). p. 902—904. 1900.

— 3. Photographische Studien über die elektrische Entladung. Ibid. Bd. C X (II a). p. 960—963. 1901.

— 4. Ueber das Leuchten verdünnter Gase im Teslafeld. Ibid. Bd. C XIII (II a). p. 439—468. 1904.

— 5. Ueber die Büschelentladung. Ibid. Bd. C XIII (II a). p. 1491—1507. 1904.

— 6. Büschel- und oszillierende Spitzenentladung in Helium, Argon und anderen Gasen. Ibid. Bd. C XVI (II a). p. 557—570. 1907.

— 7. Die Büschelentladung in Clor und die Beziehung zwischen Büschelentladung und Jonenbeweglichkeit. Ibid. Bd. CXXI (II a). p. 2163—2168. 1912.

— 8. Einpolige elektrische Figuren und Elektronenaffinität. Ibid. Bd. 127 (II a). p. 395—404. 1918.

— 9. Ueber die elektrischen Figuren. Phys. Zeitschr. 19. p. 299—303. 1918.

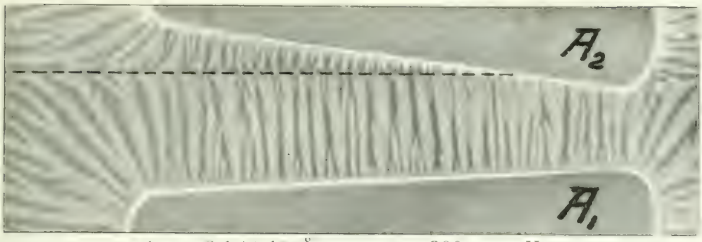
— 10. Form und Geschwindigkeit. Die Naturwissenschaften. Heft. 6. p. 103—107. 1920.

— 11. Ueber die Ladung der elektrischen Figuren. Wien. Ber. Math.-naturw. Kl. Abt. II a. 128 Bd. p. 1203—1221. 1919.

K. Przibram: 12. Ueber die elektrischen Figuren. II. Mitteilung. Phys. Zeitschr. 21. p. 480—484. 1920.
— 13. Der Vorsprung der negativen Entladung vor der positiven. Wien. Ber. Math. naturw. Kl. II a. Bd. 129. p. 151—160. 1920.
K. Przibram und E. Kara-Michailova: Orientierte Gleitbüsche auf Kristallflächen. Zeitschr. f. Physik. 2. p. 297—298. 1920.
J. Spiess: Ueber die auf Wasser gleitenden electrischen Funken. Wied. Ann. 31, p. 975—982. 1887.
A. A. Cambell Swinton: Electrical Discharges. The Electrical Review. Vol. XXXI. p. 273—275. 1892.
M. Toepler: Ueber die physikalischen Grundgesetze der in der Isolatorentechnik auftretenden elektrischen Gleiterscheinungen. Archiv für Elektrotechnik. X. p. 157—185. 1921.
Usaburo Yoshida: 1. Figures produced on Photographic Plates by Electric Discharges. Mem. Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ. Vol. II. p. 105—116. 1917.
— 2. Further Investigations on the Figures produced on Photographic Plates by Electric Discharges. Ibid. p. 315—319.

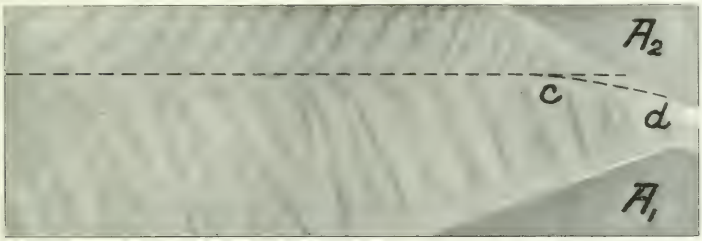
Forelagt paa Mødet den 10. Februar 1922.
Færdig fra Trykkeriet den 20. Juni 1922.

I



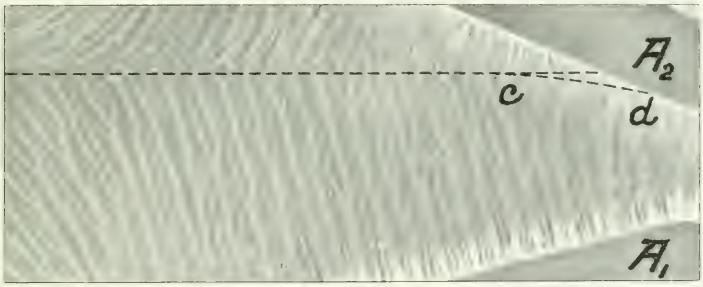
$t_0 = 2.1 \times 10^{-8}$ sec; $p = 300$ mm Hg.

II



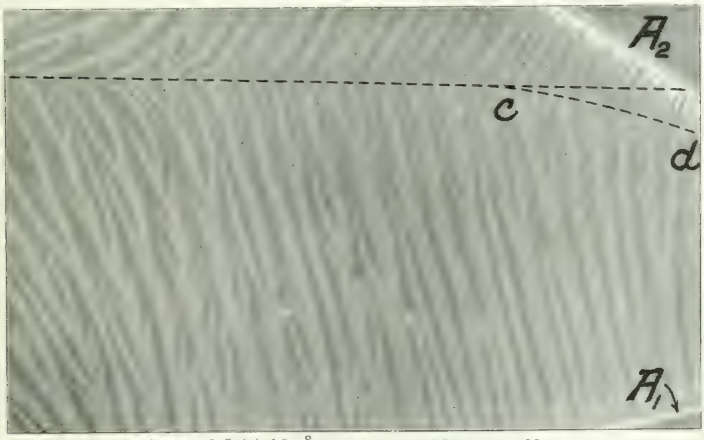
$t_0 = 2.45 \times 10^{-8}$ sec; $p = 150$ mm Hg.

III



$t_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ sec; $p = 500$ mm Hg.

IV



$t_0 = 6.3 \times 10^{-8}$ sec; $p = 300$ mm Hg.

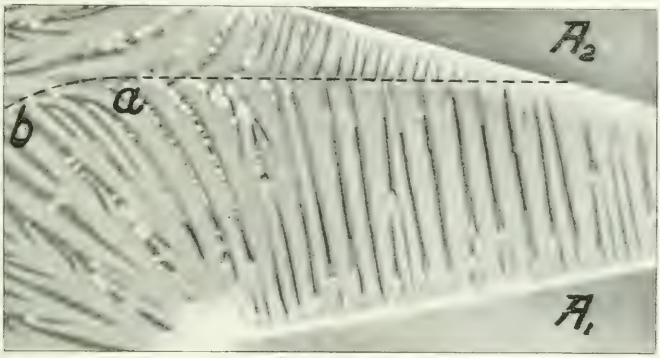
I

+

$t_0 = 2.1 \times 10^{-8}$ sec; $p = 150$ mm Hg.

II

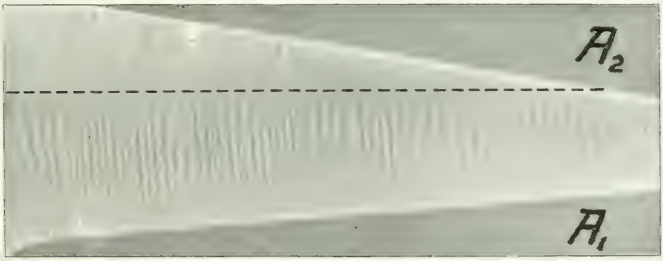
+



$t_0 = 2.1 \times 10^{-8}$ sec; $p = 300$ mm Hg.

III

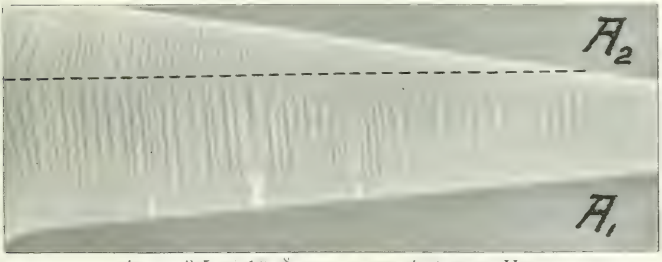
—



$t_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ sec; $p = 400$ mm Hg.

IV

—



$t_0 = 3.5 \times 10^{-8}$ sec; $p = 400$ mm Hg.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 8.

RE-EXAMINATION OF SOME ZEOLITES

(OKENITE, PTILOLITE, ETC.)

BY

O. B. BØGGILD

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

By a revision of the numerous specimens of the needle-shaped or radiated zeolites of the Mineralogical Museum of Copenhagen I found that those minerals were in many cases falsely determined, and by undertaking a thorough examination of them I found out some facts which, as I think, are rather interesting and ought to be generally known.

The okenite is in its common forms a rather uniform and well known mineral. It is very obvious, however, that most of its physical properties have been very imperfectly examined and that consequently, in many cases where its outer appearance is not so easily recognised and where it has not been chemically analysed it has been incorrectly determined.

The ptilolite has also hitherto been very imperfectly examined so that it has been quite impossible to determine that mineral without chemical analysis. The newly described mineral flokite from Teigarhorn, Iceland, has proved to be identical with the ptilolite, which has been found from many different localities and with a very varying outer appearance.

The three common minerals, scolecite, mesolite and natrolite, are so well described and generally known that there is in general nothing to be added in this respect. There is only one phenomenon which I have found occa-

sion to point out, viz. the regular intergrowth and commixture of those minerals, in some instances together with thomsonite; this phenomenon, which is of a very common occurrence and very characteristic, has almost never been described and consequently deserves a closer description.

I. Okenite.

Occurrence. The okenite has been found almost only in the North-Atlantic basalt formation where in some places it seems to be very common. In other parts of the world there are only two occurrences known with certainty, namely Poonah at Bombay and Rio Putagan in Chile. Other occurrences named in the literature are, in my opinion, very uncertain, as will be mentioned later on. It is very probable, however, that the mineral, when searched for, will prove to be rather common in other basaltic regions too.

With the exception of Rio Putagan, where the okenite is found as a thin coating upon lava, the mineral is only known as a filling out of cavities in basalt. As it is mostly very compact and solid it has in most caces been taken up as loose pieces on the shore, and it is characteristic that, among the numerous specimens in the Museum of Copenhagen, there does not exist any where the surrounding rock is left; small traces of basalt are, however, eventually found as intrusions in the okenite.

Concerning the association of minerals, together with which the okenite is found, very little is stated, and only Currie[1] gives some instances which shall be mentioned

[1] The Mineralogy of the Faeröes arranged topographically. Trans. Edinb. Geol. Soc. IX, 1905—6.

in the following. As CURRIE does not mention how he has determined the mineral which may, in some cases, be difficult to recognise with certainty without optical examination, we cannot be sure that his determinations are all right, but in most cases I think they will be so.

In this connection it must be mentioned, too, that CORNU[1] mentions okenite (?) together with calcite and natrolite as occurring in cavities in the basalt at Krebsberg in Bohemia. In another place[2] he mentions the okenite from two other Bohemian localities, Grosspriesen and Daubitz, and it is stated to occur as a characteristic "Begleitmineral" to the zeophyllite. As CORNU does not in any case state how he has determined the okenite, we cannot be quite sure that this mineral is really found in Bohemia (Compare p. 17).

In the following I shall give the associations known for the Färöes and Greenland: for the other localities, from which the mineral is described (Iceland, India and Chile) it is not possible to state anything in this respect for want of material.

In the Färöes the okenite seems to be a common mineral; concerning the occurrence on these islands CORNU and GÖRGEY[3] give the very interesting information that the mineral is only found in the basalts above the coal formation and among them only in those of the porphyric type, but they do not mention any special locality. The mineral has been found in the following places:

1. Nolsö. From Tjörnunes CURRIE mentions that HEDDLE[4] has described the mineral as forming a vein lined on

[1] Centrb. f. Min. 1909. p. 157.

[2] Centrb. f. Min. 1906. p. 80.

[3] Zur Geologie der Färöer. Centralblatt für Min. 22, 1908, 675.

[4] Trans. Geol. Soc. Glasgow, X, 1892, 249. In that place there is nothing about okenite.

each side by minute crystals of heulandite. Currie states that on Heddle's ticket it is said to have been analysed, but that he has not succeeded in tracing this analysis.

2. Strömö. From Kvivig Currie mentions a specimen in the British Museum, which is the same as has been analysed by Connell[1]; but, as Currie states, here must be some incertainty, as the locality has been added on the ticket by a subsequent hand. From Tjörnevig according to Currie the mineral has been mentioned by Heddle[2]. From Fjöruglivrar Currie mentions the mineral as uncertain (possibly tobermorite). From Strömnäs Currie mentions okenite upon heulandite, forming the base of the dome-cavity of a geode. At Kvalvig the mineral has been found by Heddle[2]; Currie mentions that heulandite is found in minute crystals under the okenite and assumes that it is that occurrence which has been analysed by Schmid[3] without giving further reasons for that assumption.

3. Vaagö. From that island, without further locality, there exists a very interesting specimen in the Museum of Copenhagen. Outermost there is a distinct layer of almost 1 cm, which in the outer part consists of small masses of mesolite but in the larger inner part of finegrained quartz penetrated by mesolite needles. Upon that layer is placed the okenite which is mostly of the common appearance but in the inner part leaves a large cavity, into which protrude innumerable free crystals, which have afforded an exellent material for crystallographical examination.

[1] Ed. Phil. Journ., 17, 1834, 198.

[2] Trans. Geol. Soc. Glasgow, XII, p. 249; on that place there is nothing about zeolites, but in the same volume, p. 1., there is the paper of Heddle about the Mineralogy of the Faröe Islands, where he mentions the okenite from another locality on Strömö, Kvalvig.

[3] Pogg. Ann. 126, 1865, p. 143.

5. Österö. From Kambur Currie mentions okenite filling small druses, which are lined very thinly with another zeolite, perhaps heulandite. From Eldevig the Museum of Copenhagen possesses two specimens, collected by Cornu, which afford very interesting mineral associations. In the one specimen there is the following succession (Fig 1): outermost a thin layer of green earth (1): thereupon a thin layer (ca. ½ mm) of some grained zeolite, probably heulandite (2). Upon that comes a regular layer (2 mm) of chalcedony (3), and thereupon follows the okenite (4), while the whole interior part of the geode is filled with grained apophyllite (5). On the one side of the geode, the original underside, there are placed several regular horizontal layers of different minerals between the chalcedony and the okenite. These are in the bottom a fine grained, milky apophyllite (6); thereupon a chalcedony, almost 1 mm thick (7), whereupon follows a very thin intransparent layer of a not determinable substance (8). Then follows a new layer af grained apophyllite, quite transparent (9) and lastly a layer of ptilolite (10); this is however very impure and throughout mixed with okenite and perhaps with other minerals too.

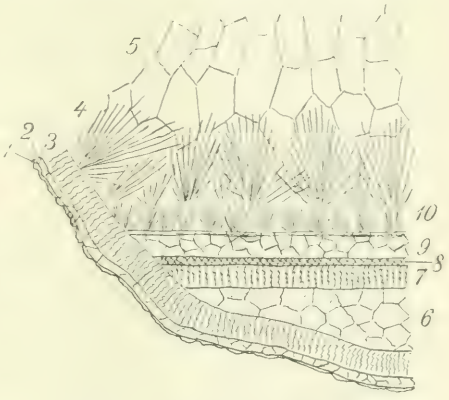


Fig. 1. Okenite from Eldevig.

The other specimen is not so complicated being mostly filled out with a very hard ptilolite penetrated by numerous small spherulites of chalcedony, while only a small space

in the interior is left for a rather disintegrated okenite or sometimes for grained apophyllite.

6. Bordö. From that island, without special locality, has originated the mineral »bordite«, analysed by Adam [1], which is identical with okenite. Further, as stated by Currie, it is probable that the mineral analysed by Connell[2] has come from the same island. The Museum of Copenhagen possesses a specimen from Bordö, which has, in the outer part, a very thin layer of heulandite while the okenite itself is rather pure, only mixed, in some places, with small masses of apophyllite. In the inner part of the geode a cavity is left; the okenite is, however, not regularly crystallised there but possesses a curiously furrowed inner surface.

7. Viderö. From Tunnafjall Currie mentions okenite under (?) stilbite.

In Greenland the mineral is only known from the island of Disko, but it seems to exist there in very large quantities. Kutdlisat on the north-eastern side of that island is probably the original locality for the mineral, analysed by Kobell [3] and described by Breithaupt.[4] On the south-eastern side of the island, close east of Godhavn, there are two localities, Blæsedal and Skarvefjeld, from which the Museum of Copenhagen possesses numerous specimens of a rather uniform appearance. The okenite is here alone in the geodes or associated with chabasite or apophyllite, and it may be formed before or after those minerals or, sometimes, contemporaneously with them. In the south-western part of the island there is the large fjord, Diskofjord, from where the museum possesses many spec-

[1] Dufrénoy, Min. 4, 1859, 697.
[2] Edinb. Phil. Journ. 17, 1834, 198.
[3] Kastn. Archiv. 14, 1828, 333.
[4] Pogg. Ann. 64, 1845, 170.

imens, mostly with the same associations as above and sometimes also with a thin coating af heulandite. As special localities in the same fjord, which are represented in the Museum of Copenhagen, may be mentioned Tarajungisok, where the okenite is seated upon crystals of desmine, Karusuit, where in one specimen it is surrounded by chabasite and in another case is associated with calcite, heulandite and apophyllite, and as the last locality Erkrotok, where the first formed mineral is heulandite in small crystals, while in the interior part of the geode there is a cavity with small but well developed okenite crystals.

As the general result it will be seen, that the okenite can be associated with many different other zeolites together with chalcedony, quartz and calcite. It is, however, rather obvious, that two minerals are more common followers of the okenite than any others viz. the heulandite and the apophyllite, the first being in most cases the older and the second the younger. What is the cause of the common occurrence of these minerals with the okenite, cannot easily be seen; especially the heulandite is not chemically more related to the okenite than most of the other zeolites. The apophyllite has more affinity to the okenite, both minerals belonging to the class of zeolites without alumina, but it is on the other side difficult to understand, why the two minerals are in no case accompanied by other zeolites of the same class, especially the gyrolite, which mineral is rather common in the basalt of the same region.

Crystalline form. The crystals have been described by Breithaupt[1] who has examined freely developed, needle-shaped crystals from the Museum in Vienna. He states that the crystals, which could be determined with great

[1] Pogg. Ann. 64, 1845, 170.

exactness on the goniometer, were rhombic, pseudohexagonal with the combination (001), (110), (010) and sometimes (120); the prismatic angle (110):(1$\bar{1}$0) was found to be 57° 41′. With exception of this last value, which appears approximatively in my crystals, but not as a prismatic angle, I have found the crystals as different from those of Breithaupt as possible. It is difficult to imagine that the last named crystals really belong to okenite, but on the other side I cannot find out any mineral which has a form similar to that described by Breithaupt and which can, with any probability, occur together with okenite. Among the zeolites known there is none of that form and among the other minerals which occur under the same circumstances the same is the case. The aragonite has, to be sure, a similar prismatic angle, but most of the not composite-twinned crystals are not in possession of basis. In order to solve the problem I wrote to Professor F. Beche Vienna and asked him to send me some of the crystals of okenite examined by Breithaupt, but he kindly informed me that Dr. A. Michel had searched for those crystals in the collection in Vienna without being able to find them. Dr. Michel suggests that: "Wahrscheinlich ist es später als etwas anderes erkannt worden, denn unter Okenit und verwandten Mineralien findet sich keine Stufe, die auf die Beschreibung Breithaupts passen würde".

The crystals which have been examined by me originate from two localities, mentioned in the foregoing chapter, viz. Vaagö (p. 6), and Erkrotok on Disko, Greenland (p. 9). That they really belong to the okenite can be demonstrated by their optical properties, which in all respects are in accordance with those of the commonly known fibrous aggregates of the mineral, upon which they are placed as con-

tinuations of the fibres. The crystals are in most cases seemingly well developed, pure and transparent, and the only hindrance to their exact determination is their small size. They have the form of flat, elongated tables, almost like a ruler; the length may be a few millimeters while the maximum breadth is 0.08—0.1 mm and in most cases much smaller, and the maximum thickness reaches a dimension of almost 0,008 mm. It is clear that the reflexions under these circumstances must be very poor: only the rather large faces of *b* (010) can give good signals while all the others only give very faint spots of light which cannot be exactly measured and which may, in consequence, deviate several degrees from each other. For the faces in the prism zone there is, in addition, the circumstance, that this zone is very highly striated, while the face c, though much smaller, gives much better values. That the system and the twin formations are correctly stated can, however, be considered as absolutely certain, as the results here are in full accordance with the optical properties. The measurements are made with the two-circled goniometer which is the only method of finding the reflexions of the very small faces.

The system is the triclinic with the axial angles:

$$\alpha = 122°54', \quad \beta = 67°46', \quad \gamma = 50°10'.$$
$$(001) : (010) = 115°02', \quad (100) : (001) = 87°17',$$
$$(100) : (010) = 56°.$$

while the length of the axes could not be determined for want of other well developed faces. The crystals were placed on the goniometer with the zone $a:b$ as the equatorial one, and the values of φ are counted from the face of *b*. Then we get for the face *a* (100):

$$\varphi = 56° \ (54—58°)$$

and for *c* (001):

$$\varphi = 141^\circ \ (136—146^\circ), \quad \varrho = 33^\circ \ (31—34^\circ).$$

The angle of 56° between *a* and *b* has some resemblance to the prismatic angle of Breithaupt, but as the two faces are highly different in respect to size and lustre, it is impossible that they can be regarded as belonging to the same prism. It is only the crystals from Greenland which have the said angle of 56°, while those from the Färöes, instead of the face *a*, have another which is placed at a distance from *b* of ca. 76° (68—82°): there must probably exist some prismatic face here, but its position is so indistinct that it is quite hopeless thereof to try to get the ratio between the axes *a* and *b* from it. Sometimes there has, on the Greenlandic crystals, been found a face which in one case has given the position:

$$\varphi = 118^\circ, \quad \varrho = 54^\circ,$$

but it is impossible from that value alone, which is rather uncertain, to get any further axial element. The face lies outside the zone (001) : (100) and must, in consequence, be a pyramidal one.

The angle β which has been calculated to be 67° 46′, is easily observed by measurement of the crystals lying on the face *b* under the microscope, and in this manner I have in several cases measured this angle to 67—68°.

There are three kinds of crystals, which are schematically drawn on the figure 2, viz. I, a single crystal, II, a twin after *b* (010) and III, a twin after the axis *c*. It must be remembered, however, that most of the smaller faces cannot be seen directly but are determined only by their positions measured on the goniometer. Of these kinds the second is by far the most common. While the third class is easily

distinguished from the others by the more symmetrical outline of the crystals the two first can be distinguished only on the goniometer or when they are placed on the edge enclosed in a liquid.

As for the common twins (II) it must to be remarked, that while the faces *a* on the forepart and the faces *c* in most cases give rather distinct reflections, it is never possible to obtain such from the faces of *a*, which should form the reentrant angle on the backside; the crystals are here obviously bounded by very imperfect or rounded faces. The twins after the axis *c* (III) give in most cases better reflexions. The composition-face for these twinnings is forming an angle of 39° with (010), and this obliquity is easily seen when these crystals are enclosed in a liquid and turned round.

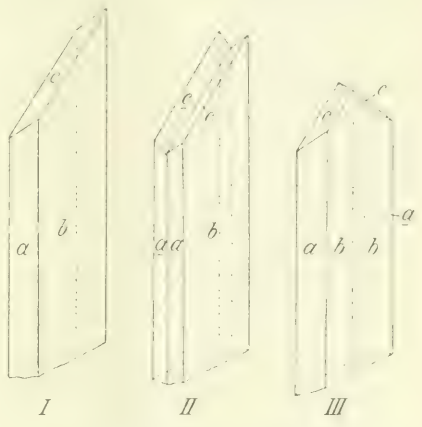


Fig. 2. Okenite. I. Single crystal; II. Twin after (010); III. Twin after the axis c.

Physical properties. Cleavage. It is commonly stated [1] that there is trace of a cleavage in the longitudinal direction. Now, it is certainly a very difficult matter to cleave out those very small crystals, but there can be no doubt that there must exist a very perfect cleavage after b (010) as the crystals possess, on that face, a marked pearly luster. When seen under the microscope that clevage is, in most cases, very distinct, while it is impossible with certainty

[1] After Lacroix, Bull. Soc. Fr. Min., 8, 1885, 342.

to detect any cleavage in other directions. Best seen perhaps, is the cleavage, in the common fibrous masses of the mineral, which are very characteristic and easily to be recognised from other similar minerals (mesolite, ptilolite a. o.) by the occurrence of those brilliantly shining cleavage faces, in most cases of a peculiar curved form.

Concerning the common aggregates of the okenite there is not much to be added to the former descriptions of that mineral. It is characteristic that the fibres in most cases are not strictly parallel, as is mostly the case with other fibrous zeolites, but interlaced between each other in different directions, and this circumstance is the cause of the great strength of the mineral, which has been obvious to most of the observers, f. i. Heddle[1] who states that "the largest of these masses (3—8 inches in diameter) almost defied the efforts of half-a-dozen men and a 28-lb hammer". In opposition to the single individuals of the aggregates the free crystals are perfectly straigthlined, and it is very probable that the first formed crystals of the compact masses are developed in the same manner but afterwards bent by the pressure of the later grown elements. For the crystals are quite flexible and elastic as mica. There are, however, found exceptions from the rule that the individuals of the compact okenite are irregularly arranged, and in such cases it may be very difficult, without closer examination, to distinguish that mineral from other zeolites.

The colour is not in most cases pure white, sometimes a little yellowish and sometimes bluish. Most specimens are almost quite intransparent, especially some more altered forms, but in other cases the mineral may be translucent

[1] Trans. Geol. Soc. Glasgow, XII, 1902, p. 10.

as alabaster, and it is then often bluish in reflected light and yellowish in transmitted light. The free crystals are mostly quite colourless and transparent.

The specific gravity is somewhat varying, which is perhaps mostly caused by the different degree of compactness. In the literature have been stated values from 2.28 to 2.36. For the compact forms I have found similar values viz. 2.323, and 2.325 for the purest varieties of the more translucent okenite. The crystals are a little heavier, varying between 2.326 and 3.332.

The optical properties of the okenite have been determined by Lacroix[1] who finds them in accordance with the rhombic symmetry: the extinction is parallel, positive in the longitudinal direction, the optic axial plane is parallel to, while the acute, negative bisectrix is normal to that direction. The axial angle is large. The mean refraction is determined at 1.556 and the double refraction at 0.0091.

By my examination I have come to results which are in most respects in opposition to those obtained by Lacroix and in full accordance with the triclinic symmetry. What is the cause of the differences between the results of Lacroix and those obtained by me I cannot say; in the following I shall state the optical properties, as I have found them: as the free crystals are in all respects in accordance with the common fibrous masses, of which I have examined a very large mass of specimens, there can be no doubt that all that I have examined is really okenite.

As for the extinction there is the curious circumstance which has, perhaps, led to the assumption that the crystals were rhombic, namely that it is parallel for rays normal to

[1] Bull. Soc. Min. de Fr., 8, 1885, 316; ibidem, 10, 1887, 152. M. Lévy et Lacroix, Les minéraux des roches, 1888, 346.

b (010), and as free crystals naturally always lie on that face, being by far the largest of all, it is somewhat difficult to look through them in other directions. When they, however, are placed in a liquid between glass hemispheres and turned round, we see in all other directions a marked obliquity. When for instance, they are placed on the edge, when the light then passes them in a direction lying in the face *b* (010) and normal to the vertical axis, there is an oblique extinction of 30—34° to the trace of (010), and when they are placed in a vertical position the obliquity is 25°. How these directions of extinction are orientated in relation to the obtuse or acute crystallographical axial angles, I have not succeeded in finding out, but the existence of so marked and constant obliquities in both directions shows that the crystals must be triclinic. As for the fibrous okenite the obliquity is in most cases not very distinct, as the fibres are mostly very irregularly interlaced, but in the rare cases, when the fibres are quite parallel, we cannot but remark the oblique extinction.

The optic axes are very difficult to find. By turning the crystals round in different directions in the glass hemispheres it is possible to find certain directions without interference colours, but in convergent light we see no distinct axis; it is certain that the axes are orientated very unsymmetrically in relation to the crystal faces, and it seems that the axial angle is very large.

The refraction is almost the same as for nelk oil, ($n = 1.541$), and the mineral can in all cases be easily determined by that property combined with the positive double refaction in the longitudinal direction. In most cases it is the longitudinally swinging ray which coincides with the refraction of the oil, while the transverse one has a

little smaller refraction. The values are, however, somewhat varying and I have for different specimens found the following:

$\gamma^1 = 1.541$	$\alpha^1 = 1.534$
1.533	1.525
1.544	1.535
1.541	1.530

The last pair of values are found for a pure crystal and must also be considered as the best possible. The real values for α, β and γ I have not been able to determine, as the axes of elasticity are orientated in a very unsymmetrical manner. For the double refraction in the common fibrous aggregates it has not been possible to obtain any good value as the fibres are orientated in a rather accidental manner while the single crystals are too small for an exact determination. The mean value is, however, not very different from that obtained by Lacroix, viz. ca. 0.01.

Before leaving the okenite I must point out two instances where the mineral has been described in the literature and where the values given for the refraction directly show that the mineral concerned must have been some other.

In his paper on the zeolites from the phonolite at Hegeberg in Bohemia Michel[1] among other zeolites describes the okenite as one of the best developed minerals from that locality. The values stated for the refraction and the specific gravity show that the mineral in question cannot be okenite, and in another paper[2] Michel has analysed it and found that it has the composition of scolecite, although the optical properties were not in accordance with

[1] Tscherm. Min. Mitt. 30, 1911, p. 482.

[2] Festschr. Corn. Doelter, 1920, p 28.

that mineral. The substance has been referred to the mineral metascolecite described by Rinne [1].

In his first paper Michel has also determined the refraction of the okenite from the Färöes and found it to be 1.520, which value is, certainly, too small. He mentions the refraction found by Lacroix (1.556) but finds it too large for a zeolite. With this conclusion I cannot agree, as the non-aluminous zeolites, to which the okenite belongs, are stronger refracting than the others (for apophyllite $n =$ ca. 1.350 and for gyrolite and zeophyllite $n =$ ca. 1.56). Consequently we should for the okenite beforehand expect a refraction lying between these values.

In another place mention is made of the okenite by Eakle and Rogers [2] who describe it as an alteration product of wilkeite in the form of opaque masses with pearly luster and a fibrous structure. The index of refraction was determined at 1.565 ± 0.005, the double refraction at 0.009—0.01; the extinction is parallel and the elongation parallel to the slower ray. If the refraction is correctly determined it does not seem possible that the mineral can be okenite. The above named value is highly accordant with that for gyrolite ($\omega = 1.5645$, $\varepsilon = 1.5590$) and for zeophyllite, and in cross sections those minerals will show a fibrous structure with the slower ray parallel to the elongation; for those minerals the expression pearly luster is also much more significant than for the okenite where this property is only seen with difficulty because of the smallnes of the faces. Only the double refraction is not so large for the gyrolite as for the mineral examined by Eakle and Rogers, but the difference between both does not, perhaps, exceed the exactitude with

[1] Sitzber. d. k. preus. Akad. d. Wiss. 46, 1890, p. 28.

[2] Amer. Journ. Sci. 37, 1914, p. 206.

which this property can be examined. The other properties stated are common to both minerals.

II. Ptilolite (Flokite).

The ptilolite was described by Cross and Eakins, first from the Green and Table Mountains, Jefferson Co., Colorado[1] and afterwards from the vicinity of Silver Cliff, Custer County, Colorado[2]. Since then it has been described from the following localities: Crownprince Rudolf Island (Franz Josef Land), described by Colomba,[3] St. Piero in Campo, Elba, decribed by G. D'Achiardi,[4] Teigarhorn, Iceland, described by Lindström[5] and finally from Challis, Idaho, described by Louis K. Koch[6], and from Guadalcanar (one of the Salomon Islands), described by Tschermak[7]. Two further occurrences, the Färöes and Seiser Alp, which are described and analysed by Thugutt[8] under the name of mordenite and which possibly belong to the ptilolite, will be mentioned later on under the said occurrences.

The mineral from Teigarhorn was, in 1917, described as a new species under the name of Flokite by Miss Callisen[9]. Indeed it was at that time scarcely possible to indentify with full certainty the mineral from Teigarhorn with the original ptilolite, as its physical properties were very imper-

[1] Amer. Journ. Sci., 32, 1886, p. 117.

[2] Amer. Journ. Sci., 44, 1892, p. 96.

[3] Atti R. Accad. delle Science di Torino 37, 1902, p. 553. Zeits. Kryst. 40, 1905, p. 101.

[4] Atti della Societa Toscana di Sci. nat. residente in Pisa, 22, 1906, p. 150. Zeits. Kryst. 44, 1908, p. 664.

[5] Geol. Fören. Förh. Stockholm, 29, 1907, p. 106.

[6] The American Mineralogist, 2, 1917, p. 143.

[7] Sitzb. Akad. Wiss. Wien, 126, I, 1917, p. 547.

[8] C. r. Soc. sci. Varsovie, 5, 1912, p. 76; N. Jb. Min. 1913, 2, p. 33.

[9] Medd. Dansk geologisk Forening, 5, Nr. 9, 1917.

fectly stated and the chemical compositions not fully congruent. By means of specimens of the original ptilolite which I obtained from the museum of Washington I have been able to ascertain, that both minerals are identic and that the name flokite must, consequently, fall away. For the sending of the specimens I must render my best thanks to the Curator of the Museum in Washington, Dr. W. Foshag.

On examining our zeolites in the Museum of Copenhagen I found the ptilolite from many different localities and of a rather different outer appearance, and as I think that the same will be the case when other collections are revided I suppose that the ptilolite must be considered as a common mineral. I think, then, that it will be proper to give a full description of the mineral, as many of its properties, especially the crystalline form, are hitherto rather imperfectly known.

Occurrence. All the occurrences of the ptilolite which I have been able to ascertain are listed below in topographical arrangement.

The Färöes. From Eldevik at Österö we have the two specimens which are described under the okenite (p. 7). The first specimen contains only a thin layer (c. 1 mm) of the ptilolite situated between apophyllite and okenite; the mineral seems not to be quite pure and is rather difficult to determine. In the other specimen there is first a very thin layer of chabasite upon which the ptilolite is seated in form of small radiating masses which are highly penetrated with chalcedony; in the innermost part of the geode there may be apophyllite or okenite.

From Österö Thugutt, as above cited, describes a mordenite as colourless, finely fibrous and under the mi-

croscope spherulitic; it is mixed fibrous silica from which it cannot be completely separated. According to that description it is most probable that the mineral in question is a ptilolite, the chemical composition being the same for the two minerals.

From the Färöes without known locality there are in the museum of Copenhagen specimens of two different kinds, which must have originated from quite different occurrences. The one of these is represented by a brecciated basalt whose large fragments are cemented together by a rather compact, snowwhite ptilolite the fibres of which are so small that they are only visible under the microscope, and are irregularly interlaced. While most of the substance is very pure it contains in other places groups of very small, rounded quartz grains.

The second of the mentioned occurrences is very peculiar, the ptilolite occurring in the form of regular stalactites. In a gray basaltic rock there are large cavities, the walls of which are coated with a very thin, green layer of some zeolite penetrated with glauconite. Upon that is seated the ptilolite in a layer of some few millimeters but from the wall it protrudes in the interior of the cavity in the form of stalactites which are in some cases rather regular and parallel, but in others more or less flattened and curved. In the interior of each stalactite we find the same green zeolitic mass as is found in the outer part of the cavity. The ptilolite itself is seemingly very pure; the first formed layers forming the outer parts of the coating of the walls and the inner parts of the stalactites are compact, while the later formed parts are rather loose. The single fibres are so thin that they can only be seen under the microscope.

Iceland. Besides the formerly known locality, Tejgarhorn, I have succeeded in finding the mineral from

three other places. As the Museum in Copenhagen contained a very small material of fibrous zeolites from Iceland, I wrote to the lector B. Sæmundsson in Reykjavik and asked him to send me what he possessed of those, and in a not very large collection the three new occurrences were found. It seems, consequently, that the mineral must be rather common in Iceland. The known occurrences are: 1. Teigarhorn. The mineral from here [1] is the most perfect and pure form of all ptilolite as it is mixed with no other mineral with the exception of small inclusions, which are found in some instances, and which can not be more exactly determined. The surrounding rock is a gray basalt; the outer part of the geode is filled by a compact mass of ptilolite from which the shining and well-developed crystals freely protrude. Only in few cases heulandite is found as a later formation and sometimes the spaces between the ptilolite are filled by small, spindle-shaped quartz crystals. 2. Laxfoss at Grimsá. Small geodes without surrounding rock: the ptilolite is of the common loose and hairy form but in the outer parts it is incrusted with chalcedony forming outermost a compact layer of ca. 1 millimeter, inside of which there are found scattered, regular small spheres. 3. Hunavatn. As from the former locality here are found small geodes (up to 2 centimeters in diameter) without rock: the ptilolite has the form of well-developed straightlined needles and their formation has been succeded by heulandite which fills up the spaces between the ptilolite in the outer parts of the geodes.

[1] As Miss Callisen points out one of the specimens is labelled "Eskefjord?" but the whole appearance shows that it must have come from the same locality as the others, viz. Teigarhorn, the most famous place in the world for large and well-developed zeolites.

4. Thorskufjarðar Heiði. From here we have a single larger geode without rock; the ptilolite is quite pure with very fine needles of a loose and feltlike consistency.

East-Greenland. At the south side of Gaasefjord in Scoresby Sound there has been found a piece of basalt with numerous amygdaloids consisting of pure ptilolite of the common feltlike appearance.

West-Greenland. On the island of Disko there are three localities for ptilolite: 1. Nungerut, near the coal mine Ritenbenk, at the north-east coast of the island. From here we have a rather large (up to 8 centimeters) geode, which has outermost a layer of ca 5 millimeters of ptilolite of the common appearance, while the whole interior is filled up with desmine. 2. At Skandsen is found a large geode (up to two decimeters in diameter) of a fine appearance with a green outside and a pure snowwhite interior, as it is in most cases entirely filed up by a pure, loose, feltlike ptilolite whose single fibres are exceedingly thin. In some places in the outer parts of the geode there are crystals or grained masses of apophyllite, which mineral has crystallised before the ptilolite, as it is never penetrated by that mineral. 3. Kuanit at Godhavn. From here originates a large geode almost completely filled with ptilolite of the common feltlike form with very fine fibres. It is however not quite pure as it is, especially in the outer parts, mixed with chalcedony, mostly in the form of small, regular spheres, formed after the ptilolite.

Franz Joseph Land. At Teplitz-Bay at Crownprince Rudolf Island is found, as described by Colomba[1], a specimen of calcite penetrated by needles of ptilolite; the

[1] l. c.

specimen originates from a cavity in basalt. The needles of the ptilolite are long, colourless and flexible with silky luster.

Italy. From this country the following three localities for the mineral are knovn:

1. Fassa in Tyrol. In an augite porphyry irregular cavities and fissures are quite filled with different minerals; sometimes there is a red heulandite without ptilolite, but in the cavities which interest us here there is outermost a layer of gray chalcedony without ptilolite, while the whole interior is filled with red calcedony, or in some cases calcite, both penetrated with very fine fibres of ptilolite. The whole specimen is labelled crocalite, and it is very probable, that that name ought to be referred to the ptilolite and not, as is commonly the case, to natrolite. If we compare the different descriptions of the crocalite, especially those by Hauy[1]: "Ce minéral est engagé sous la forme de globules dans une roche de trapp amygdaloïde, qui renferme en même temps des grains de pyroxène et de petites masses de stilbite rouge. Il est lui-même d'un beau rouge incarnat, et point électrique par la chaleur; sa cassure est mate et sa dureté peu considérable", by Leonhard[2]: "Der sogenannte dichte Zeolith (Mesotype compacte, Krokalith), namentlich jeder aus Tyrol, ist einer, äusserlich oft nicht mehr erkennbares, Gemenge von Quarz oder Hornstein mit aufgelöstem Mesotyp oder Stilbit" and by Glocker[3]: "Der sogenante Krokalith aus dem Fassathale wird für eine Gemenge von Quarz mit Mesotyp, nach anderen mit Stilbit gehalten," with that given above of the locality, we shall see that they are in most respects very similar, and it is, there-

[1] Cours de Min. de l'an XII; Lucas: Tabl. méthodique des Espèces Min. 1806, 334.

[2] Handbuch der Oryktognosie, 1821, p. 455.

[3] Handbuch der Mineralogie, 1831, p. 788.

fore, most natural to refer the crocalite to the ptilolite, as long as no natrolite or other mineral is known, of the same appearance and occurring under similar circumstances, from that locality.

From the same locality perhaps originates a mineral, described by Thugutt[1] under the name of mordenite; the locality is given as Seiser Alp. The mineral is needle-shaped of a pink colour and is accompanied by analcite, calcite and quartz. Those qualities fairly well recall the above stated, but more difficult to explain is the statement that there should be an obliquity of extinction of 7—8° and a clevage forming 3—4° with the horizontal direction. Both qualities are not in very good accordance to those of either the ptilolite or the modenite and are, perhaps, not exactly determined.

2. The valley of Zuccanti in the district of Vicenza. From here the Museum possesses two specimens consisting of a basaltic rock, the cavities of which are filled with a radiated ptilolite of a strong brick-red colour. Beside that mineral there are sometimes found, in the outer parts of the cavities, masses of calcite, which is obviously formed before the ptilolite while the inner parts of the geodes, the spaces between the needles, are filled up with a grained quartz. While the needles in one of the specimens are exceedingly fine, as is most commonly the case with the mineral, the other specimen is very remarkable by the fact that the crystals are of such large dimensions that it has possible to use them for crystallographical and physical examinations besides those from Teigarhorn and Elba.

3. Speranza at St. Piero in Campo, Elba. The mineral from there was first mentioned by Grattarola[2] and after-

[1] l. c.

[2] Bolletino del R. Comitato Geologico d'Italia. 7, 1876, p. 323.

wards by Sansoni [1] under the name of "hydrocastorite", which mineral, as suggested by D'Achiardi [2], is perhaps only a mixture of stilbite and ptilolite. The last named author points out that those two minerals are intimately mixed at that locality, where moreover the following zeolites are stated to occur viz. heulandite, chabasite, "foresite" and dachiardite. The zeolites are situated on the walls of the cavities of a granite pegmatite, the most characteristic minerals of which are tourmaline, beryl, castor and pollux. As will be seen, the occurrence differs highly from all others known for the ptilolite.

A small specimen of the ptilolite from Elba, which the Museum in Copenhagen succeeded in obtaining, is very remarkable by the fact, that it contains larger crystals of the mineral than those formerly described from that locality. Grattarola gives the dimensions 0.002—0.0425 mm, while D'Achiardi uses the expression "un minerale aciculare esilissimo" (very fine needle-shaped). The crystals which I have measured have a thickness of up to 0.3 mm and are very convenient for goniometrical measurements; while most of them are broken in the ends, I have succeeded in finding a few, which were in possession of pyramidal faces, as will be described later on.

Scotland. From Dumbarton the Museum of Copenhagen possesses a specimen of the mineral. The surrounding rock, of which only small remnants are left, seems to be of a trachytoid character; the walls of the cavities are externally coated with a thin layer af grained quartz and sometimes also with small crystals of heulandite. Upon that layer is placed the ptilolite, which has, as usual,

[1] Mem. Soc. Toscana Sc. Nat. 4, 1879, p. 311.
[2] l. c.

the form of radiated groups; the whole space between the needles of the ptilolite is filled out by grained quartz and sometimes by larger individuals of calcite. The ptilolite is of a strong brick-red colour; the single needles are very thin and insignificant.

United States.

1. Table and Green Mountains, Colorado. This locality, which is the original one for the mineral, consists of an andesitic rock, the pores of which are coated by chalcedony. In some instances this mineral or quartz fills the inner part of the cavity, but in other cavities there is upon the chalcedony deposited heulandite or ptilolite. In one specimen, which the U. S. National Museum kindly sent me for examination, I found in many of the cavities, either alone or together with the ptilolite, small crystals of baryte. The dimensions of that mineral are in some cases one to a few millimeters, while in others they are quite microscopical and lie in a large number scattered among the needles of the ptilotite. The ptilolite itself from that locality is very insignificant, the transverse dimensions of the needles being almost 0.001 milimeters; the needles are only to a very small degree parallely arranged as they, more than is the case at the other localities, form loose, feltlike masses.

2. Silver Cliff, Custer Co., Colorado. This locality has, like the former, been described by Cross and Eakins; the rock is a devitrificated pitchstone belonging to a rhyolitic lava-flow: the small vesicles are coated and in some cases quite filled by quartz, while others contain baryte or ptilolite, which mineral has great similarity with that from the former locality.

3. Challis, Idaho. This locality consists, as described

by Koch, of a basic rock with rather large (up to 1 dm in diameter) cavities, on the walls of which there is a 1 cm layer of chalcedony on which the ptilolite rests mixed with numerous microscopic spindle-shaped crystals of quarz. In a specimen from the locality, which I got from the U. S. National Museum, it was obvious, that the unusual thick outer layer must be divided in two: an outer, one of 1—2 mm, formed before the ptilolite, and an one inner penetrated by needles of that mineral. The two layers were separated from each other by a distinct line of demarkation while there is a gradual transition from the inner layer to the loose ptilolite. That mineral itself is arranged in small radiated groups, the single needles are very thin.

Salomon Islands, Guadalcanar. From here, as described by Tschermak[1], we have small (3 cm in diameter) white spheres in some volcanic rock. The analysis by Cossmat shows that the material must have been rather pure.

As will be seen from the foregoing the occurrences of the ptilolite are in most respects very similar to those of other zeolites, the surrounding rock being mostly of basaltic character and only in a few cases more acid, andesitic or granitic. The associations are very variable for the different localities. Of 19 knovn occurrences there are 5, where the ptilolite is the only mineral, while in the other instance it is accompanied by other zeolites, by quartz (or chalcedony), calcite or baryte. Zeolites are in 6 instances found together with the ptilolite; they are of many different kinds and are in some cases formed before and in some after the ptilolite. Calcite is found from four of the localities mentioned; it is mostly formed after the ptilolite, only at Zuc-

[1] Sitzb. Akad. Wiss. Wien, 126, I, 1917, p. 547.

canti it seems to be of an earlier formation. Baryte is found at the two localities in Colerado, in both cases as a later formation. Most characteristic is the common association of the ptilolite with chalcedony or quartz, which circumstance is, perhaps, due to the high acidity of that zeolite, which contains much more silica than other zeolites with the exception of the mordenite. In 9 instances the ptilolite is connected with quartz, which mineral is sometimes formed before and sometimes after the ptilolite, while in some cases it is of both formations. It is in most cases impossible to determine if the mineral in question is quartz proper or chalcedony, as it mostly form a very fine-grained mass.

Crystalline form. The system is commonly assumed to be rhombic because of the parallel extinction; only Miss Callisen suggests the monoclinic symmetry for the mineral from Teigarhorn (the "flokite") as it has a distinct oblique extinction on (010) connected with a twin formation after (100). As all other essential properties are alike for the mineral from that locality and from others, it will be most natural to assume that there is some optical anomalty, so much more as those crystals show anomalties also in other directions. Besides the constant obliquity of 5° on (010) there is in some instances found an obliquity of 1—2° on (100) and also very variable extinctions in transverse sections. As all the better crystals from other localities show absolute parallel extinctions in all three directions, we must assume that the mineral is in reality rhombic.

Distinct terminal faces have not been observed before; for the mineral from Green and Table Mountains Cross and Eakins state that the terminations of unbroken

prisms are square, and also Colomba mentions that the crystals from Franz Josef Land often possess a basis normal to the directions of the needles. As for the crystals from Elba, Grattarola states that the prisms are terminated by a face which is either at a right angle to the direction of the prism, or forms an angle of 70° with this direction; D'Achiardi has found two symmetrically arranged terminal faces. As for the crystals from Teigarhorn Miss Callisen has found no terminal faces but has made the first measurements of the prismatic angle for which she has found the value (100) : (110) = 41°18′ (40°35′—42°12′).

As material for crystallographical examination has been used the crystals from Teigarhorn, from Zuccanti and from Elba as their dimensions exceed all other ptilolites. Most crystals are somewhat ruler-shaped and flattened later (100) the dimension after the b-axis being in maximum ca. 0,3 mm and after the a-axis ca. 0,1 mm from all three localities. Some of the crystals from Teigarhorn are, however, rather equidimentional in both directions and others are flattened after (010).

On the crystals from Zuccanti I have not found any terminal faces, but on these from Elba and Teigarhorn I have succeeded in finding such. As I was in possession only of a very small material from Elba, I found but two crystals which were terminated by the pyramide (111) with all four faces on each crystal. Among the numerous crystals from Teigarhorn several were found in possession of the form *n* (101) without any trace of the pyramid.

The crystals are rhombic with the elements:

$$a : b : c = 0.8785\ 1 : 0.3606.$$

The crystals from the two localities are developed as shown in the figures 3 and 4. As fundamental angle is

used the prismatic angle (100) : (110), which was measured by Miss Callisen to 41° 18′ and for which I have found very similar values on the crystals from Elba and Zuccanti. As the other fundamental angle I have used the value of ϱ for the face *o* (101), which I have found to be 22° 49′ as a mean value of 9 measurements varying from 22° 30′ to 23° 10′. As the value of ϱ for *p* (111) I have found 29° 8′ varying from 28° 47′ to 29° 30′; the calculated value is 29° 15′.

Fig. 3.
Ptilolite. Elba.

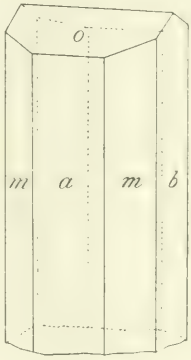


Fig. 4.
Ptilolite. Teigarhorn.

The faces in the vertical zone are always vertically striated, and give mostly numerous reflexions; on the contrary the faces of *p* and *o* are well developed and give single reflexions, which, however, are very weak because of the extreme smallness of those faces.

Physical properties. Cleavage. Cross and Eakins state that there are parallel to the basal plane traverse fissures as of cleavage. I have never succeeded in finding such and on broken prisms which I have placed on the goniometer I have seen no reflexion in the place of the basis, so I think that there can be no traceable cleavage in that di-

rection. The same result is obtained by Miss Callisen who states that there is conchoidal fracture normal to the prism zone; on the contrary she has found an excellent cleavage after (100) and (010). In my opinion there is, however a marked difference between those two directions. When we see the traverse sections of the needles, we always find numerous fissures after (100) but mostly only few after (010), and if we observe the needles themselves there seems to be a more marked pearly luster after the first named face; this observation is, however, rather uncertain because of the smallness of those faces. As a general result I would describe the cleavage after (100) as excellent and that after (010) as distinct.

The outer appearance of the mineral is very varying in the different cases. Sometimes the single crystals freely protrude and are well developed but in most cases they are connected to aggregates, which are mostly of a rather loose consistency but sometimes very compact; it seems, however, that the ptilolite in all those cases is impregnated with quartz. The aggregates sometimes consist of distinct radiated groups but sometimes the fibres are so interlaced that the mineral becomes perfectly felt-like. In a single instance, from the Färöes, the ptilolite is arranged in stalactitic forms.

The colour of the aggregates is in most cases a very pure white, sometimes with a faint reddish, yellowish or brownish tinge. A very marked exception from all other ptilolites are the three occurrences, Fassa, Zuccanti and Dumbarton, from which places the mineral is of a strong brickred colour, very similar from all three occurrences. The colour seems to originate from very small inclusions, the nature of which it is impossible to determine.

The hardness is, as determined by Miss Callisen,

5. For the specific gravity Koch has given the value 2.30 while Miss Callisen has found the value 2.102. As this seems to be a rather large discrepancy I have tried to determine the gravity and have found, for the pure crystals from Teigarhorn and from Elba, values varying from 2.10 to 2.12; only for the red crystals from Zuccanti have I found values up to 2.3 or even higher. From the other localities the crystals are so small that it will be impossible to get any exact result.

The optic properties are mostly in perfect accordance with the rhombic symmetry: only the crystals from Teigarhorn show some anomalies, as mentioned above. From the other localities the crystals have a parallel extinction in all directions and the sign of the needles is negative, which in connection with the week refraction and double refraction is the most valuable property for determining the mineral. The plane of the optic axes is parallel to (100) and the acute bisectrix is normal to (001). The sign of the double refraction is negative. The axial angle is observed with great difficulty because of the smallness of the crystals; by placing one of the crystals, which is flattened after (010), between glass hemispheres and turning round, we can see the positions, in which there is no double refraction and where the sign by further turning changes from negative to positive, and thereby we get the obtuse axial angle of almost 120° in glass and 2 V to 57° app.

The indices of refraction have been given by D'Achiardi: $\alpha < 1.480$, $1.485 > \gamma' > 1.480$, by Koch: $\alpha = 1.475$, $\beta = 1.477$, γ 1.478 and by Miss Callisen: $\alpha = 1.4720$, $\gamma = 1.4736$. The double refraction is directly determinated by Miss Callisen to be 0.002. The most obvious phenomenon in the numbers mentioned is the marked difference between the

mineral from Elba on the one side and the other occurrences on the other side. But it is very easily seen that there exists in reality such a difference, if we place the mineral in ricinus oil ($n = 1.480$); while the ptilolite from most occurrences is distinctly lower refracting than the oil, that from Elba and from one of the other localities (Thorskufjarðar Heiði on Iceland) has almost the same refraction as the oil or a little larger. It is probable that the difference in refraction is due to some difference in chemical composition and if we compare the best analysed occurrences, Elba and Teigarhorn, we shall see that the mineral from Elba contains almost 4 per cent of $SiO_2+Al_2O_3$ less than that from Teigarhorn and correspondingly almost 3 per cent more of lime + alkalies, which is perhaps sufficient to explain the larger refraction of the mineral from the first named occurrence.

By heating the needles undergo curious alterations; Colomba has found that they become double refracting at a temperature of 120 to 125°, also the very thin ones, on which it is not possible to see any interference colour at ordinary temperature; by cooling they go back to the original condition. Miss Callisen has found that the crystals at 117—118° change their sign and get positive in the longitudinal direction but by cooling they become normal again. Both statements are correct; by heating the crystals first lose their double refraction, and thereafter get a double refraction which is much stronger than the ordinary, so that p. i. a crystal, which from the beginning shows a white of the first order, after heating goes up to red of second order. By further heating this colour remains very constant and by cooling the whole process goes back, but it takes rather a long time, one to two hours, before the original state is restored throughout the whole crystal.

The fusibility is somewhat differently stated by the different authors, from difficult to easy. I think that the cause of the divergent opinions is the fact that, if we take a single crystal, which is always very thin, we shall see that it is easily melted in the common Bunsen burner, but if we take a more compact piece it will be melted by the blow pipe only to a small degree. The fusibility is certainly more difficult than for all other zeolites with the exception of the mordenite and must be estimated at a value between 3 and 4. On the other hand all authors agree that the mineral is not dissociated by hydrochloric acid. It is quite certain that the properties which place the two minerals apart from other zeolites, are due to the exceptionally high percentage of silica, which lies between 67 and 70 in the two zeolites while in all others it never goes up over 60.

III. Intergrowths of different needle-shaped zeolites.

What makes the determination of the zeolites in question rather difficult and complicated is the fact that in many cases they have grown contemporaneously and form a mixture which is in some cases rather intimate. Only in some cases a more regular intergrowth is formed, but in most instances it is not possible to state any other regularity than the fact that the longitudinal direction of the two minerals is more or less strictly parallel, while the other directions seemingly are more accidentally orientated.

As far as I can see only two instances of intergrowth are hitherto described, and they are both af the more regular kind. The first instance is the combination of mesolite with natrolite, which has been described by Cesàro [1]

[1] Bull. de l'Acad. r. de Belge (Cl. des Sc., nr. 4, 1909, p. 486).

and by Görgey[1], and the other is that of natrolite and thomsomite described by Hibsch[2]. Of those I have only found instances of the first combination, which seems to be rather common. On the other side of the more irregular intergrowth I have found the following combinations: mesolite-natrolite, mesolite-thomsonite, mesolite-scolecite, natrolite-scolecite, and natrolite-thomsonite of which the last seems to be rather common.

Mesolite-natrolite.

This combination, which has been described by Görgey from the locality Friedrichsthal at Bensen near Böhmish-Leipa, consists in the lower parts of the crystals of natrolite, whereupon follows the mesolite while the natrolite again forms the upper part. The boundary lines between both minerals are sharp but somewhat irregular, in most cases forming an angle with the point turned upward. After Cesàro the mesolite is the first formed mineral, the needle consisting half of that mineral and half of natrolite. As Cesaro, however, in his drawing has the point of the angle turned downward, it is possible that he has turned the first formed crystal incorrectly, as it is not very probable that the first formed crystal should have ended in in a reentrant angle.

In all the specimens which I have had occasion to examine, I have only found a combination of first formed natrolite and later formed mesolite, and the angle, which is formed by the boundary line, is turned with the point upward. In some instances there are however signs of a later formation of natrolite, which forms a very thin

[1] Tschermak's min. u. petr. Mitt., 28, 1909, p. 97.
[2] Tschermak's min. u. petr. Mitt., 34, 1917, p. 196.

outer coating upon the mesolite, distinctly visible, however, because of the double refraction of the natrolite. Most of the specimens originate from Nolsö, one of the Färöes, while others whose locality is not stated seem to have come from the same place. Only one specimen originates from Lyngmarksfjeld near Godhavn on the island of Disko, Greenland.

As some of the crystals were rather large and well developed, I have measured them on the goniometer to see how the two minerals were arranged. I found that in that respect was there some variation, as in some instances the prismatic faces of both where orientated exactly in the same zone, but that in others they would diverge up to half a degree. In the instances where the *c*-axes of both minerals were parallel the prisms were mostly arranged in such a manner that the bisectrices of the prismatic angles were parallel, whereby the differences in the positions of the corresponding prismatic faces were as small as possible. In other instances the arrangement was such that one pair of prismatic faces nearly coincided in both minerals.

In other cases the two minerals are more irregularly connected. A specimen from Nova Scotia consists of rather big and straight crystals of mesolite, between which there are found masses of very fine fibrous natrolite with rather irregular arrangement of the single fibres. Between those are intermingled small needles of scolecite.

In other cases again there seems to be a much more intimate mixture of the two minerals and it may be rather difficult to determine them with certainty especially the natrolite. The mixture is white and intransparent and has almost the same refraction as the mesolite, but instead of being single refracting, as is the case with the pure mesolite

when in thin crystals, it is distinctly double refracting with a positive sign in the direction of the needles. It is possible that the mesolite is mixed with a smaller quantity of natrolite, not so much, however, that the refraction is sensibly smaller than that for the mesolite. Such (positive) mesolite I have found from Suderö, one of the Färöes, from Iceland and from Turner Island in East Greenland.

Mesolite-thomsonite.

This combination I have found only in one specimen from Cape Brewster in East-Greenland, where it forms radiated masses, on the outside of which there are seen free crystals of both minerals among each other. In thin sections they are mostly intimately mixed in parallel positions, part of the thomsonite crystals being, however, orientated in traverse or accidental positions.

Mesolite-scolecite.

This combination is somewhat differently developed; in a specimen from Mount Henry, East Greenland, the mass is formed by rather big and straight crystals of scolecite, between which there is a very fine and silky mesolite, but in a specimen from Eskifjord, Iceland, and another from Iceland without further locality, the opposite is the case. Here the crystals of mesolite are rather straight and solid and the scolecite is developed as fine fibres between them. In the outer parts of the spherical masses the mesolite, however, passes into fine fibres, which in feather-like arrangement loses itself in the scolesite and afterwards disappears so that the free ends of the crystals are only formed of that mineral. On a specimen from Bordö, the Färöes, both minerals are rather fine, and fin-

ally we have a specimen from Turner Island, East Greenland, where the constituents are so fine, that in most cases they cannot be distinctly distinguished from each other under the microscope. As the mesolite makes up the larger part of the mixture, the refraction of this is very nearly the same as that of the pure mesolite, but the presence of the scolecite makes the sign of the double refraction negative in the direction of the needles. We have here, accordingly, a "negative" mesolite as a perfect analogy to the above named positive one.

Natrolite-scolecite.

Beforehand we should find it rather improbable that these two minerals could be formed at the same time, but in the above mentioned specimen from Nova Scotia we certainly have a fibrous natrolite with single fibres of scolecite; the mixture of both minerals fills out the spaces left between larger crystals of mesolite.

Natrolite-thomsonite.

While I have not had occasion to observe any regular intergrowth between these two minerals like that described by Hibsch I have in many instances found the two minerals grown together in such a manner that the *c*-axes of both were parallel or almost parallel without it being possible to find any other parallelism between them. The individuals of thomsonite are always elongated after the named axes and behave quite like a typical needle-shaped zeolite. The needles of both minerals are alvays rather thin so that it has been attended with some difficulty to determine them with certainty. Mostly the natrolite is the most regularly developed mineral occurring

in straight needles, between which the needles of thomsonite are placed in a somewhat more irregular manner. In some cases there is, however, no marked difference between the behaviour of both.

The combination of natrolite with thomsonite has been found in large amounts on Nolsö, one of the Färöes; from the spherical masses of them protrude crystals of both minerals, but while those of thomsonite are very imperfect, those of natrolite are mostly well developed and in their distal ends regularly intergrown with mesolite as mentioned above. Another instance of the combination natrolite-thomsonite is found at Præstfjeld, Suderö, the Färöes.

In Greenland the minerals are found at the localities Ekorgfat, Ujarartorsuak, Tuapagsuit and Kaersuarsuk on the north side of Nugsuak and at Ivnarsuit at the south side of Disko. No special interest is connected with those localities.

From Antrim in Ireland the Museum possesses some specimens, labelled "Harringtonite" or "Antrimolite"; they both consist of the combination of natrolite with thomsonite and are found as small geodes in basalt. It is, however, not possible to conclude that the said two Irish minerals would have the same composition in other instances. This can only be proved by an optical examination of the original material. The original analyses are in very good accordance with the composition of the mesolite, while a mixture of natrolite and thomsonite would produce a somewhat different result.

IV. Scheme for the Determination of the Fibrous Zeolites.

If we wish to undertake an exact and not too slow determination of the six zeolites mentioned in this paper, viz.

the okenite, the ptilolite, the natrolite, the mesolite, the scolecite and the thomsonite, I think that it is best done by means of the optical properties, especially the refraction, and I have found it practical to use the fluids mentioned below for the last named determination. Naturally it is not excluded that other zeolites may exist as fibrous aggregates or as needle-shaped crystals, but of the minerals of that kind, which have been described, e. g., the metanatrolite and the erionite, I have had no material for comparison, and I think that all other fibrous zeolites than the first named six will prove to be very rare, and they will probably be detected by the fact that they are not in full accordance to the optical properties stated below. The optical signs (positive or negative) given in the scheme are only in relation to the direction of the needles, as the real (absolute) signs are in all cases very difficult to determine. As standard fluids I have used such as are rather constant and not very volatile. They are:

1. Nelk oil ($n = 1.5415$).
2. Chlorbenzene ($n = 1.524$).
3. Cedar oil ($n = 1.512$).
4. Ethylbenzoate ($n = 1.505$).
5. Ricinus oil ($n = 1.480$).

For the six minerals in question the essential optical properties are the following:

1. Okenite. Extinction in single crystals parallel, in aggregates oblique (up to 34°). Refraction nearly the same as for nelk oil. Double refraction rather strong (ca. 0.01), positive.

2. Thomsonite. Extinction parallel. Refraction (β) almost the same as that of chlorbenzene[1]. Double refraction

[1] The indices of refraction of the thomsonite seem to be somewhat

strong (up to ca. 0.02, negative), or weak (up to ca. 0.005) positive, changing sign if the needle is turned round.

3. Scolecite. Extinction oblique (up to ca. 17°). Refraction for the almost vertically swinging ray (α) exactly as for cedar oil. Double refraction mean (ca. 0.007), negative.

4. Mesolite. In most cases no double refraction (when in thin needles), in some instances, when impure, weak positive or negative double refraction. Refraction very nearly the same as for ethylbenzoate.

5. Natrolite. Extinction parallel. Refraction for the horizontally swinging rays (α and β) nearly the same as for ricinus oil. Double refraction rather strong (ca. 0.01), positive.

6. Ptilolite. Extinction parallel. Refraction nearly the same as or somewhat lower than that of ricinus oil. Double refraction weak 0.002—0.003, negative.

variable, but in most cases the lower values (α and β) are not very far from that of chlorbenzene while that of γ is much higher. The values given by Descloizeaux ($\alpha = 1.497$, $\beta = 1.503$, $\gamma = 1.525$) are certainly much too low).

Forelagt paa Mødet den 10. Februar 1922.
Færdig fra Trykkeriet den 30. Juni 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV**, 9.

ÜBER DIE KONSTRUKTION DER SCHATTENLINIEN AUF HORIZONTALEN SONNENUHREN VON THÂBIT BEN QURRA

VON

E. WIEDEMANN UND J. FRANK

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

Aus der Antike einschliesslich der byzantinischen Zeit sind uns zahlreiche Sonnenuhren in den verschiedensten Konstruktionen erhalten[1], auf denen die Linien, die der Schatten von dem Ende eines Gnomons im Laufe des Jahres beschreibt, mit grosser Genauigkeit verzeichnet sind. Zum Teil sind diese Linien wohl durch Versuche an Modellen ermittelt und dann auf andere Sonnenuhren übertragen worden, zum Teil sind sie aber wohl auch auf Grund von theoretischen Betrachtungen konstruiert worden. Soweit diese Linien Kegelschnitte sind, werden sie in der vorislamischen Zeit punktweise gezeichnet[2], da erst von den Arabern Kegelschnittzirkel erfunden wurden.[3] Schriften über die Theorie dieser Schattenkurven sind uns aus dem Altertum auch nicht dem Titel nach, soweit wir wissen, erhalten. Jedenfalls haben aber Ptolemaeus u. a. die Theorie gekannt, ergab sie sich doch im wesentlichen aus dem Werk von Apollonius über die Kegelschnitte. Die älteste Schrift über die Theorie, die wir kennen, stammt von dem hochbedeutenden arabischen Gelehrten Thâbit b. Qurra[4] (826—901),

[1] Vgl. hierzu H. Diels, Antike Technik S. 155. 1920.

[2] Zwar kannte schon Anthemius († 534) die Konstruktion der Ellipse mit dem um zwei Punkte gelegten Faden, doch ist uns nicht bekannt, ob die Konstruktion damals schon praktische Anwendung fand. Vgl. F. Wiedemann, Weltall **20**, 26. 1919.

[3] Vgl. E. Wiedemann, Zeitschr. für Vermessungswesen Heft 22-23, 1-16. 1910 und F. Woepcke, Notices et Extraits des Manuscrits de la Bibliothèque impériale etc. **22**, 23 und 123. 1874.

[4] E. Wiedemann, Beitr. LXIV. Sitzgsbr. d. phys. med. Soz. in Erlangen **52-53**, 1921, und H. Suter, Abhandlungen zur Geschichte der math. Wissenschaften Heft 10, 34. 1900.

der durch seine berühmten Übersetzungen des Werkes von Apollonius die Araber mit diesem bekannt machte. Die Schrift von Ṯâbit ist in dem Escorial vorhanden und in dem Katalog von Casiri I, 386, Nr. 955 aufgeführt; jetzt hat die Handschrift die Nr. 960.

Aus dem Titel »Thabeti Ben Corrah Tractatus De Horometria« in dem Katalog von Casiri ist zunächst wenig zu entnehmen. Der eine von uns hatte sich die vorhergehenden Seiten der arabischen Übersetzung der Schrift von Menelaus mit dem Titel: Das Werk des Menelaus gerichtet an König Domitian »Über den Kunstgriff, durch den man die Menge eines jeden Körpers bestimmen kann, der in einer Anzahl von gemischten Körpern enthalten ist« — sie wird in deutscher Bearbeitung von Prof. J. Würschmidt im Philologus veröffentlicht — photographieren lassen. Dabei war auch die erste Seite der Schrift von Ṯâbit mit dem unten mitgeteilten Titel abgebildet, deren Inhalt unser lebhaftes Interesse erregte. Dank der Vermittelung von Herrn Prof. Dr. Wintz in Erlangen und der Güte von Herrn P. Knappe in Madrid erhielten wir aus dem Escorial eine weiss-schwarze Photographie unseres Textes, der von fol. 51 r bis 54 r reicht; an ihm schliesst sich bis 54 v eine kurze mathematische Abhandlung. Die Handschrift ist in magrebinischer (nordafrikanischer) Schrift nicht schlecht geschrieben und enthält kaum Fehler; dagegen lassen die Zeichnungen zu wünschen übrig; sie waren auch als räumliche Darstellungen schwierig herzustellen. Indessen zeigt sich, sei es, dass die Figuren von Ṯâbit selbst, sei es, dass sie von einem Abschreiber herrühren, ein lebhaftes Bestreben, sie perspektivisch zu zeichnen. So werden die Kreise als Ellipsen, die allerdings aus zwei Kreisbögen zusammengesetzt sind, wiedergegeben. Wir teilen die zu der

Proposition B 2 gehörende Figur mit. Siehe weiter unten und Figur 1.

Statt im folgenden etwa die arabischen Figuren in entsprechende moderne umzuzeichnen und an ihnen die Gedankengänge zu verfolgen, ist nur ihr Schnitt mit der Meridianebene gezeichnet. Ihr Schnitt mit der Ebene des Horizonts ist der Übersichtlichkeit wegen unverhältnismässig weit entfernt von der Gnomonspitze gezeichnet. Die

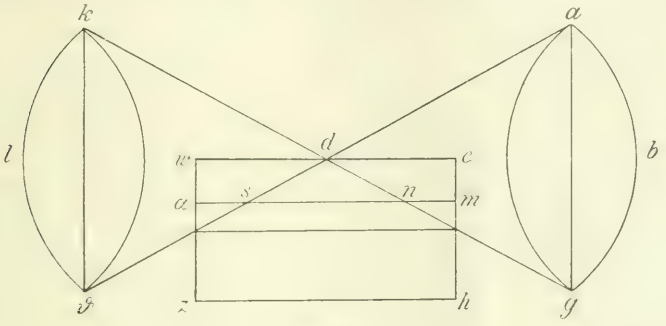


Fig. 1.

vorkommenden kleinen Buchstaben sind dem arabischen Text entnommen, die grossen sind von uns hinzugefügt.

Thâbit stellt sich in seiner Schrift die Aufgabe, die Kurven zu ermitteln, die der Schatten des Endes eines Gnomons auf einer horizontalen Fläche beschreibt und zwar für alle Orte der Erde und für alle möglichen Stellungen der Sonne im Tierkreis. Er behandelt daher folgende Fälle:[1]

Welchen Schatten beschreibt die Gnomonspitze,

A. wenn die Sonne in einem der beiden Äquinoktialpunkte steht, an allen Orten,

B. wenn die Sonne sich in irgend einem anderen Punkte des Tierkreises befindet,

[1] Die Nummerierung der einzelnen Abschnitte ist der grösseren Übersichtlichkeit wegen von uns eingeführt.

1) am Nord- bezw. Südpol,
2) an einem Ort, für den das Komplement der Polhöhe $(90—\varphi)$ grösser als die Ekliptikschiefe (ε) ist,
3) an einem Ort, für den $90—\varphi$ gleich ε ist,
4) an einem Ort, für den $90—\varphi$ kleiner als ε ist.

Die Ergebnisse werden von Thâbit nicht auf rechnerischem Wege, sondern aus der Anschauung gefunden. Die Betrachtungen geben erneut einen Beweis für die grosse Fähigkeit der damaligen Mathematiker, sich räumliche Gebilde vorzustellen.

Zur Erleichterung für den Leser sei der Gedankengang Thâbits kurz wiedergegeben. Er greift einen der Sonnenstrahlen heraus, der die Gnomonspitze trifft. Bewegt sich die Sonne im Laufe eines Tages auf ihrem zum Äquator parallelen Umlaufskreis, so beschreibt dieser Sonnenstrahl einen geraden Kreiskegel, dessen Spitze in der Gnomonspitze liegt, dessen Basis der Umlaufskreis ist und dessen Achse mit der Weltachse zusammenfällt und deshalb senkrecht zur Basis steht. Diesen Kegel nennt Thâbit »Strahlenkegel«. Die einzelnen Mantellinien dieses Kegels denkt er sich über die Spitze hinaus verlängert. Die Verlängerungen treffen auf einen Kreis der Himmelssphäre, der so gross wie der Umlaufskreis ist und darum vom Äquator um den gleichen Betrag absteht, wie dieser. Dieser Kreis ist der Umlaufskreis der Sonne, wenn sie die gleich grosse Deklination hat, wie im ersten Fall, die jedoch entgegengesetzt gerichtet ist. Thâbit erhält somit einen 2. Kegel, der die gleiche Spitze, die gleiche Achse und eine gleich grosse Basis, wie der erste hat. Da die Mantellinien des zweiten Kegels die Projektionsstrahlen der Gnomonspitze sind, liefern sie beim Auftreffen auf eine Fläche den Schatten der Spitze. Thâbit nennt den zweiten Kegel den »Schattenkegel«.

Strahlenkegel und Schattenkegel können vertauscht werden, wenn die Sonne sich auf der Basis des vorgenannten zweiten Kegels bewegt. In diesem Fall ist der zweite Kegel der Strahlenkegel und der erste der Schattenkegel. Der Schnitt der Horizontebene mit dem Schattenkegel liefert die Schattenkurve für die Spitze während eines Tages. Ṯâbit verlegt die Ebene des Himmelsäquators in die Spitze des Gnomons, die damit zum Mittelpunkt des Äquatorkreises wird, mit demselben Recht, mit dem man z. B. die Ebene des Horizonts bei astronomischen Berechnungen in den Mittelpunkt der Himmelssphäre verlegt, ohne zu grosse Fehler dabei zu begehen.

In den schematischen Zeichnungen bedeutet $agdk\vartheta$ den Schnitt des Doppelkegels mit der Meridianebene, d die Kegelspitze und zugleich die Gnomonspitze, AA' den Schnitt des Äquatorkreises, ew den des Horizonts. Den Kegeln agd und $k\vartheta d$ in Fig. 1 entsprechen also die Achsendreiecke agd und $k\vartheta d$ in den anderen Figuren und der schneidenden Horizontebene $ewzh$ in der 1. Fig. die gerade Linie ew in den anderen. Die Strecken ag und $k\vartheta$ sind die Durchmesser der Grundflächen der Kegeln. Die Lage des Gnomons ist der Übersichtlichkeit wegen nur in Fig. 3 angegeben.

Die im folgenden mitgeteilte Übersetzung schliesst sich eng an den Text an; nur an wenigen Stellen ist sie, um das Verständnis zu erleichtern, etwas freier gehalten. Am Schluss sind Erläuterungen für die Stellen, für die uns dies erforderlich schien, beigefügt.

Übersetzung.

Abhandlung (maqâla) von Ṯâbit b. Qurra al Ḥarrânî über die Eigenschaft der Figuren (Kurven), die an jedem Tag und an jedem Ort dadurch entstehen, dass sich das

Ende des Schattens eines Gnomons über die Ebene des Horizontes[a]) bewegt, es können dies eine Hyperbel, eine Ellipse, eine Parabel, ein Kreis und eine gerade Linie sein; weiter wird behandelt die Grösse der Durchmesser der erwähnten Kurven, die Lagen ihrer Mittelpunkte und, welche der erwähnten Hyperbeln einander gegenüberliegen.

A. Befindet sich die Sonne in einem der beiden Äquinoktialpunkte, so beschreibt an diesem Tage der Schatten der Gnomonspitze auf jedem Horizont, über den er hingeht, [wenigstens] soweit es die Sinne wahrnehmen können [1]), eine gerade Linie, ausser auf dem Horizont des Ortes, der senkrecht unter dem [Welt-]Pol liegt; denn an diesem Ort treffen die Sonnenstrahlen überhaupt nicht auf die Erde (s. Nr. B_1).

Hier, wie bei den späteren Propositionen beruhen die Betrachtungen darauf, dass die Bewegung der Sonne während eines Tages nicht eine derartige ist, dass sie [merklich] von einem Kreis abweicht, der parallel zum Äquator liegt[b]).

Es sei *abg* der Kreis des Äquators, auf dem die Sonne sich [gerade] bewegt, wenn sie sich in einem der beiden Äquinoktialpunkte befindet; sein Mittelpunkt sei *d*. Zwischen dem Punkt *d* und dem Ende des Gnomons besteht kein Unterschied [s. o.]. Der Horizont sei *ewzh*. Ich behaupte, dass der Schatten von *d* zu allen Zeiten des Tages auf der Ebene *ewzh* eine gerade Linie beschreibt.

Beweis. Die Sonne bleibt bei ihrem Umlauf an diesen beiden Tagen stets in der Ebene des Kreises *abg* und das Gnomonende, nämlich *d*, liegt [ebenfalls] in dieser Ebene.

[a]) Wir werden in Zukunft statt »Ebene des Horizontes« stets »Horizont« übersetzen; gemeint ist immer derjenige des betreffenden Ortes.

[b]) Die Sonne beschreibt in Wirklichkeit bei ihrem täglichen Lauf keinen Parallelkreis zum Äquator.

Daher bilden die Strahlenlinien, die an diesen beiden Tagen von der Sonne nach *d* gehen, die Ebene *abg*; ferner liegt der Schatten, der von *d* ausgeht, in dieser Ebene; denn der Schatten liegt stets mit dem leuchtenden Gegenstand und dem diesen verdeckenden (d. h. dem Schatten werfenden) Gegenstand in einer Ebene[2]) mag dieser Gegenstand ein Punkt oder eine Linie sein. Jede beliebige Horizont-Ebene, auf der der Schatten von *d* an diesen beiden Tagen liegt, schneidet die Fläche des Kreises *abg* und der durch sie erzeugte Schatten fällt auf die Schnittlinie [der Fläche] des Horizonts und der Ebene des Kreises *abg*. Die Schnittlinie der beiden Ebenen ist aber eine gerade Linie. Der Schatten von *d* bewegt sich also auf der Ebene *ewzh* auf einer geraden Linie, und das wollten wir beweisen.

B_1). Steht die Sonne nördlich vom Äquator, so beschreibt an jedem Tage der Schatten eines Gnomons auf dem Horizont dessen, der [gerade] unterhalb des Nordpoles des Äquators sich befindet, einen Kreis. Der Mittelpunkt des letzteren ist der Fusspunkt des Lotes von dem Gnomonende auf diesen Horizont. Steht die Sonne südlich vom Äquator, so tritt das Gleiche für den Horizont dessen ein, der sich unter dem Südpol des Äquators befindet.

Die Sonne stehe an irgend einem Tage nördlich vom Äquator. Der zum Äquator parallele Kreis, auf dem sich die Sonne an diesem Tage bewegt, sei *abg* und das Gnomonende *d*. Dann liegt offenbar *d* nicht in der Ebene von *abg*, da es in der Äquatorebene liegt. Der Horizont sei für den, der sich unter dem nördlichen Äquatorpol befindet, für den also dieser Nordpol im Zenit liegt, die Ebene *ewzh*.

Beweis. Wir legen die Sonne zu irgend einer Zeit des erwähnten Tages in den Punkt *a* und ziehen von ihm aus den Strahl nach *d*, nämlich *ad* und verlängern *ad* auf der

anderen Seite bis ϑ. Offenbar gelangt dieser Strahl zu einem Punkt, der auf einem Kreis liegt, der parallel zum Äquator ist und [auf der südlichen Seite des Äquators] dem Kreis *abg* gegenüber liegt und dessen Abstand vom Äquator gleich demjenigen von *abg* von diesem ist. Es ist der Kreis ϑkl.

Bewegt sich die Sonne auf dem Kreis *abg*, so dreht sich durch ihre Bewegung die Linie $ad\vartheta$; dabei sind der Punkt *d* und der Kreis *abg* beide fest; der Punkt ϑ bewegt sich dagegen auf der Linie, die den Kreis ϑkl umgibt. Die Linie

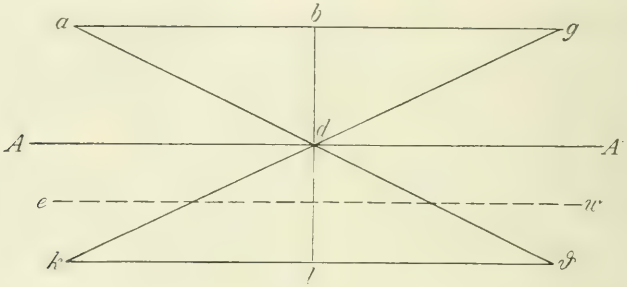


Fig. 2.

$ad\vartheta$ erzeugt durch ihre Umdrehung zwei Kegelflächen, deren Spitze der Punkt *d* ist [1]). Die Basis des einen Kegels ist der Kreis *abg*, und die Basis des anderen der Kreis ϑkl; er liegt ihnen [in der eben angegebenen Weise inbezug auf die Äquatorebene] gegenüber und ist parallel zum Äquator. Sein Abstand von diesem ist gerade so gross, wie der Abstand des Kreises *abg* [vom Äquator]. Über die Fläche des einen von diesen beiden Kegeln, nämlich desjenigen mit dem Kreis *abg* als Basis, bewegt sich der Sonnenstrahl, über die Fläche des anderen Kegels, nämlich desjenigen mit dem Kreis ϑkl als Basis, der Schatten des Punktes *d*. Jede Ebene, die einen Kegel schneidet und parallel zu seiner Basis liegt, liefert als Schnitt einen Kreis, wie dies

Apollonius in der ersten Proposition des ersten Buches (maqâla) über den Kegel bewiesen hat. Die Ebene des Horizontes, auf der sich *ewzh* befindet, ist aber parallel zu den erwähnten Grundflächen der beiden Kegel; denn sie liegt auf dem Äquator. Durch den Schnitt des Kegels, dessen Basis der Kreis *ϑkl* und dessen Spitze der Punkt *d* ist, [mit der Ebene des Horizontes wird ein Kreis erzeugt. Auf der Fläche dieses Kegels bewegt sich während dieses Tages der Schatten, ohne sich von ihr zu trennen. Es ist nämlich *ad* die Erzeugende des Schattens von *d*, d. h. der Spitze des Gnomon, und zwar bewegt er sich auf der Linie, die den Kreis begrenzt, der die gemeinsame Schnittlinie der erwähnten Kegelfläche und der Fläche *ewzh* ist. Der Mittelpunkt dieses Kreises ist der Ort des Lotes, das wir von dem Punkt *d* auf die Fläche *ewzh* fällen; das ist was wir beweisen wollten.

Das folgende soll hier als Erläuterung dienen:

Durch den Umlauf der Sonne entstehen an jedem Tage zwei Kegel, wie wir das beschrieben haben. Der eine befindet sich auf der Fläche des Strahles und der andere auf der Fläche des von der Gnomonspitze entworfenen Schattens. Den Kegel, auf dem die Strahlen liegen, d. h. den Kegel mit dem Kreis *abg* als Basis, nennen wir den Strahlenkegel und den anderen ihm gegenüberliegenden, nämlich denjenigen mit dem Kreis *ϑkl* als Basis, den Schattenkegel.

B_2) Steht die Sonne nicht in einem der Äquinoktialpunkte, so liefert der Schnitt des Schattenkegels, nämlich des Kegels mit dem Kreis *ϑkl* als Basis und dem Punkt *d* als Spitze, mit der Ebene *ewzh* eine Hyperbel. Erfolgt der Umlauf der Sonne auf dem Kreis *ϑkl*, so wird zum Schattenkegel derjenige mit dem Kreis *abg* als Basis und

den Punkt d als Spitze. Seine Fläche schneidet die Fläche $ewzh$ in einer Hyperbel, die der ersten Hyperbel gegenüberliegt. Auf dieser Kurve wandert der Schatten. [Es sei der Punkt s (Fig.3) der Schatten des Punktes d] zu Mittag, wenn die Sonne sich auf dem Kreis abg befindet, und n der Schatten des Punktes d zu Mittag, wenn die Sonne sich auf dem Kreis ϑkl befindet. Der Mittelpunkt der beiden Hyperbeln ist der Mittelpunkt der Linie sn und das wollten wir beweisen.

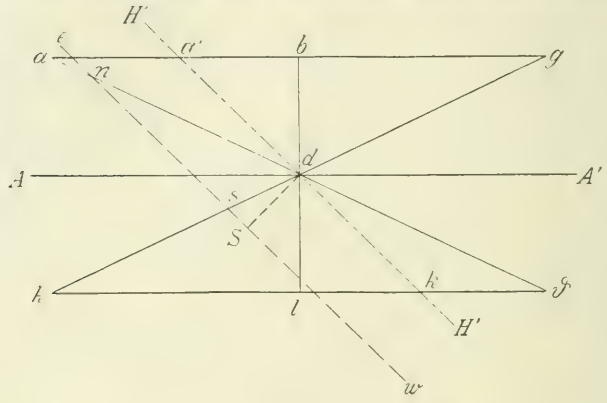


Fig. 3.

B_3). Die Sonne stehe nicht in einem der Äquinoktialpunkte, dann beschreibt [der Schatten] der Gnomonspitze auf dem Horizont an allen Orten, für die die Polhöhe gleich ist der Differenz zwischen der Neigung eines der Wendepunkte [$=\varepsilon$] und 90° (d. h. $= 90-\varepsilon$) an diesem Tag ein Stück einer Hyperbel, ausser an zwei Tagen des Jahres; nämlich an den zwei Tagen des Jahres, an denen die Neigung [Deklination] der Sonne gleich derjenigen der beiden Wendepunkte ist. An dem einen von diesen Tagen gelangen die Strahlen an diesem Ort gar nicht auf die Erdoberfläche und nicht auf den Schatten irgend eines Gegenstandes (d. h. es entsteht überhaupt kein Schatten). An den an-

deren beschreibt das Ende des [Schattens vom Gnomon auf dem Horizont dadurch, dass er (der Schatten) sich über ihn hinbewegt, ein Stück einer Parabel. Mit den gegenüberliegenden Hyperbeln verhält sich die Sache so, wie in der vorhergehenden Proposition (Nr. B_2).

Die Sonne möge sich an irgend einem Tage ausser demjenigen des Äquinoktiums auf einem Kreis, der parallel zum Äquatorkreis liegt, befinden, nämlich auf *abg* (Fig. 4). Die Gno-

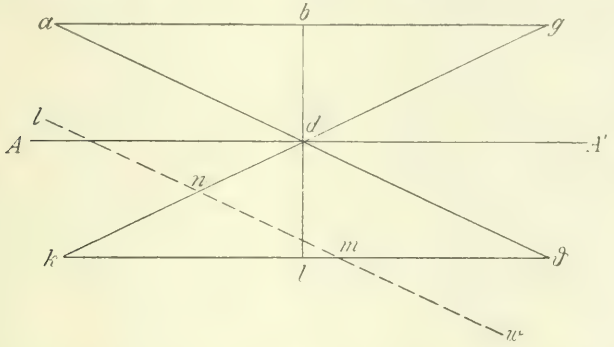


Fig. 4.

monspitze ist *d*, der erwähnte Horizont *ewzh*. Dann behaupte ich, dass an diesem Tage der Schatten von *d* sich über ein Stück einer Hyperbel auf der Fläche *ewzh* bewegt, es sei denn, dass dieser Tag einer der beiden Tage ist, an denen sich die Sonne in [einem der] beiden Wendepunkte[n] sich befindet. An dem einen von den beiden Tagen fallen die Strahlen gar nicht auf die Erde, und an dem anderen beschreibt der Schatten des Punktes *d* dadurch, dass er sich über die Ebene *ewzh* bewegt, ein Stück einer Parabel. Mit den beiden gegenüberliegenden Hyperbeln verhält sich die wie in der vorhergehenden Proposition (Nr. B_2)[1]).

Beweis: Wir verfahren mit den beiden Kegeln, dem Strahlenkegel und dem Schattenkegel in derselben Weise wie in der vorhergehenden Proposition. Bei dem einen ist

die Basis der Kreis *abg*, bei dem anderen aber der Kreis *ϑkl*. Ebenso zeigen wir, dass, wenn die Sonne sich nicht in einem der beiden Äquinoktial- oder Wendepunkte befindet, der Schatten des Punktes *d* sich über eine Hyperbel bewegt; denn in diesem Fall schneidet der Horizont jeden der beiden Kreise *abg* und *ϑkl*.[2]) Mit den beiden gegenüberliegenden Hyperbeln verhält sich die Sache wie in der vorhergehenden Proposition (Nr. B_2).

Befindet sich die Sonne in einem der beiden Wendepunkte, so ist es klar, dass, wenn sie sich in dem einen von ihnen befindet, die Strahlen nicht auf den erwähnten Ort fallen und dass, wenn sie sich in dem anderen befindet, sie nicht untergeht.

Wir verlegen für diesen Fall ihren Verlauf in den Kreis *abg*. Der Meridian schneidet die beiden erwähnten Kegel und geht durch ihre Spitze [3]); dabei erzeugt er in ihnen zwei Dreiecke, diese beiden Dreiecke seien *agd* und *ϑkl*. Sie gehen durch die Achse der beiden Kegel. Der Horizont schneidet die Ebene des Meridians unter einem rechten Winkel; ferner berührt ein Punkt des Kreises *abg* den Horizont; denn die Sonne geht an diesem Tag nicht unter.

Es ist klar, dass der Punkt, in dem der Kreis *abg* dem Horizont berührt, einer der beiden Punkte *a* und *g* ist; denn die beiden Punkte liegen auf dem Meridian; es sei der Punkt *g*; dann wird die Linie *gd* parallel zu der Fläche *ewzh*, die die Stelle des Horizonts vertritt. Dann schneidet die Fläche *ewzh* den Kegel mit dem Kreis *ϑkl* als Basis und erzeugt auf ihr (dem Horizont) eine Parabel; denn der Schnitt zwischen ihm (dem Horizont) und dem Dreieck *dϑk*, d. h. die Linie *mn* wird parallel zu *adϑ*, die Bahn [des Schattens] von *d* liegt an diesem Tage auf der Linie dieser Schnitt[-kurve], und das wollen wir beweisen.

B_4) Befindet sich die Sonne nicht in einem der Äquinoktialpunkte, so beschreibt das Ende des Schattens eines Gnomons an jedem Tage auf dem Horizont an allen Orten, bei denen die Polhöhe φ grösser ist als der Unterschied zwischen einem Viertelkreis und der Neigung eines der Wendepunkte ($90-\varepsilon$) und kleiner als ein Viertelkreis ist, bei seinem Wandern über die Ebene eine Hyperbel und zwar an allen Tagen, an denen die Neigung [δ] der Sonne gegen den Äquator kleiner ist als die Differenz zwischen einem Viertelkreis und der Polhöhe [$\delta < 90-\varphi$]. Mit diesem Schnitt verhält es sich so, wie bei der 3. Proposition (Nr. B_3).

An den beiden Tagen, an denen die Neigung der Sonne nach jener Seite gerichtet ist, nach der sich der Horizont neigt und zwar um den Betrag der Vollendung der Polhöhe zu einem Viertelkreis ($90-\varphi$), so beschreibt er (das Ende des Schattens) bei seiner Wanderung eine Parabel. An den zwei Tagen ferner, an denen die Neigung der Sonne gleich der erwähnten ist, aber nach der entgegengesetzten Seite gerichtet ist, als derjenigen, nach der sich der Horizont neigt, und zwar um mehr als der Unterschied der Polhöhe von einem Viertelkreis ($90-\varphi$) beträgt, geht die Sonne dort nicht auf. An den anderen Tagen wandert er [das Ende des Schattens] auf dem Umfang einer Ellipse. Ihre längste Achse ist die Linie, die die beiden Stellen, auf dem das Ende des Schattens liegt, verbindet und zwar, wenn sich die Sonne an diesem Tage auf dem Meridian befindet. Ihr Mittelpunkt ist die Mitte dieser Linie.

Es sei die Bahn der Sonne an irgend einem Tage ausser dem der Äquinoktien der Kreis *abg*, parallel zum Äquator; das Ende des Gnomon sei *d* und der Horizont *ewzh*.

Ich behaupte: Der Schatten des Punktes *d* verhält sich so, wie wir in der Proposition oben ausgeführt haben.

Beweis. Wir zeichnen die beiden Kegel, von denen der eine der Strahlen- der andere der Schattenkegel ist; es sind Kegel, von denen der eine den Kreis *abg*, der andere den Kreis ϑkl zur Basis hat, ihre Spitzen sind der Punkt *d*.

Falls die Neigung der Sonne gegen den Äquator kleiner ist, als der Unterschied zwischen einem Viertelkreis und der Polhöhe $(90-\varphi)$, so geht die Sonne auf und unter und der Horizont, nämlich *ewzh*, schneidet die beiden Kreise *abg*

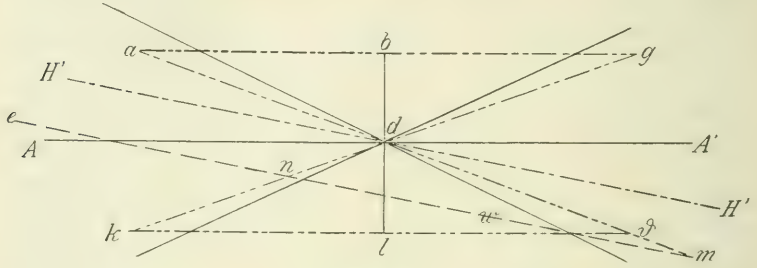


Fig. 5.

und ϑkl. Nach dem, was wir in der früheren Proposition (Nr. B_2) auseinandergesetzt haben, ist klar, dass der Punkt für die beiden Flächen der beiden Kegel, deren Spitze der Punkt *d* ist, zwei gegenüberliegende Hyperbeln auf dem Horizont erzeugt; über sie geht das Ende des Schattens hin. Sie entstehen entsprechend dem früheren.

An den beiden Tagen, an denen die Neigung der Sonne nach derselben Seite hin liegt, nach der sich der Horizont neigt, und gleich ist der Differenz der Polhöhe von einem Viertelskreis $(90-\varphi)$, geht die Sonne nicht unter. Lassen wir sie sich auf dem Kreis *abg* bewegen, so berührt *abg* den Horizont *ewzh* in einem Punkt. Hieraus ergibt sich klar, wie aus der vorhergehenden Proposition (Nr. B_3), dass der Schatten des Punktes auf der Ebene *ewzh* auf einer Parabel sich bewegt.

An den beiden Tagen, an denen die Neigung der Sonne nach der entgegengesetzten Seite, wie der Horizont liegt, und zwar um ebensoviel, als die Differenz der Polhöhe von einem Viertelkreis $(90-\varphi)$ beträgt, fallen offenbar keine Strahlen auf die Erde und kein Gegenstand entwirft einen Schatten.

An den Tagen, an denen die Neigung der Sonne nach der Seite liegt, die derjenigen entgegengesetzt ist, nach der der Horizont sich neigt und zwar um einen die Differenz der Polhöhe von einem Viertelskreis $(90-\varphi)$ übersteigenden Betrag, verhält sich die Sache so, dass die Sonne dort nicht aufgeht.

An den anderen Tagen, nämlich denjenigen, an denen die Neigung der Sonne nach der Seite zu liegt, nach der der Horizont sich neigt, und grösser ist als der Unterschied zwischen einem Viertelkreis und der Polhöhe $(90-\varphi)$, beschreibt der Schatten des Punktes *d*, dadurch, dass er über die Ebene *ewzh* gleitet, eine Ellipse. Dies rührt daher, dass die Sonne an diesen Tagen nicht untergeht und der Horizont den Kreis *abg* weder schneidet noch berührt; daher fällt der Schatten des Punktes *d* zu allen Zeiten des Tages auf die Ebene *ewzh*. Alle Seiten des Schattenkegels mit der Basis *ϑkl* werden geschnitten; seine Spitze ist der Punkt *d*. Dann entsteht aber auf ihr [der Ebene *ewzh*] eine Ellipse.

Zeichnen wir das Dreieck, das von diesem Kegel auf dem Meridiankreis entsteht, nämlich das Dreieck *ϑdk*, es ist das Dreieck, das durch die Achse des Kegels geht, [so ist sein Schnittpunkt mit der Ebene *ewzh*] der längste Pfeil (die grosse Achse) jener Ellipse; denn es [das Dreieck] steht senkrecht auf der Ebene *ewzh*. Ist die Schnittlinie des Dreiecks mit der Ellipse die Linie *mn*, so ist *mn* die grosse Achse; ihre beiden [End-]Punkte liegen an diesem Tage auf dem Meridiankreis. Der Halbierungspunkt dieser Linie ist der Mittelpunkt der Ellipse; das wollten wir beweisen.

Bemerkungen.

ad A) Wenn die Sonne in den Äquinoktialpunkten steht, sich an diesem Tage also auf dem Himmelsäquator bewegt, degeneriert der Doppelkegel zu einer Ebene, die diejenige des Horizonts in einer Geraden schneidet.

1) Thâbit denkt wohl vor allem an die nicht genau in der Äquatorebene sich vollziehende Bewegung, dann aber vielleicht an die Abweichungen, die sich ergeben, da die Äquatorebene durch die Gnomonspitze, die Horizontebene durch den Mittelpunkt gelegt gedacht ist usw.

2) Thâbit würde sich genauer ausdrücken, wenn er sagte, leuchtender Punkt, beleuchteter Punkt und Schatten dieses Punktes liegen in einer geraden Linie.

ad B_1) Für den Nord- und Südpol der Erdkugel fallen die Ebenen des Himmelsäquators und des Horizonts zusammen, bezw. sind sie zueinander parallel. Steht die Sonne in den Äquinoktialpunkten, so verweilt sie während ihres Umlaufs an diesen beiden Tagen im Horizont. Die Schatten eines Gegenstandes sind unendlich lang, da die Strahlen parallel zum Horizont verlaufen. Am Nordpol erhebt sich die Sonne über den Horizont, wenn sie in den nördlichen Tierkreiszeichen steht, am Südpol, wenn sie in den südlichen Zeichen sich befindet. In diesen Fällen fällt der Schatten eines Gegenstandes auf den Horizont. Da an den beiden Erdpolen die Horizontebene parallel zu der Ebene des Äquators und zu der Basis des zum Äquator senkrechten Schattenkegels ist, ist der Schnitt der ersten Ebene mit ihm ein Kreis, dessen Mittelpunkt in die Kegelachse, die Weltachse, fällt. Da sie hier mit dem Lot zusammenfällt, liegt der Mittelpunkt des Schattenkreises im Fusspunkt des Lotes von der Gnomonspitze auf den Horizont (Fig. 2).

1) Auf die klare Schilderung der kinetischen Erzeugung des Kegels sei besonders hingewiesen.

ad B_2) Dieser Abschnitt ist auffallend kurz. Thâbit erwähnt nicht, dass es sich hier eigentlich um den Fall handelt, bei dem das Komplement der Polhöhe $(90-\varphi)$ grösser als die Ekliptischiefe (ε) ist. Er gibt auch keinen eigentlichen Beweis. Da $\sphericalangle de'w = 90-\varphi > \sphericalangle A'd\vartheta$ und $< \sphericalangle A'dk$ (Fig. 3), kann man durch d zu ew eine Parallele legen, die innerhalb des Achsendreiecks verläuft. Die durch diese senkrecht zur Meridianebene gelegte Ebene schneidet den Doppelkegel in zwei Erzeugenden. Die Horizontebene ist also zu zwei Erzeugenden parallel und schneidet demnach den Schattenkegel $dk\vartheta$ in einer Hyperbel (Hyperbelast). Ist die Deklination der Sonne kleiner als ε, so bleibt erst recht die obige Beziehung gelten. In der Fig. ist $a'g$ die zur Meridianebene senkrechte Projektion des Tagbogens, wenn die Sonne im Aufgang des Krebses steht, also für ihre grösste nördliche Deklination, und $k'\vartheta$ die des Tagbogens, wenn die Sonne im Anfang des Steinbocks steht, wenn sie also ihre grösste südliche Deklination hat. In g befindet sich die Sonne bei der Kulmination, wenn sie im Anfang des Krebses steht. Der Schatten von d fällt auf den Punkt s im Horizont. Da die Sonne auf ihrem Tagbogen zu g symmetrische Stellungen einnimmt, muss der Schatten von d auf der zum Achsenschnitt senkrechten Horizontalebene symmetrische Lagen zu s zeigen, d. h. s ist der Scheitelpunkt der Hyperbel. Steht die Sonne im Anfang des Steinbocks, so ist agd der Schattenkegel, der nach obigen von der Horizontalebene in dem zweiten Ast der oben erwähnten Hyperbel geschnitten wird; n ist der Scheitel dieses Astes, Der Halbierungspunkt der Strecke ns ist der Mittelpunkt der Hyperbel. Die beiden Äste nennt Thâbit einander gegenüberliegend. Bezüglich der Lage der beiden Hyperbeläste ist zu vergleichen, das Bild einer horizontalen

Sonnenuhr in C. A. Nallino, Al Battânî, opus astronomicum, I, 137, Mailand 1903 und insbesonders die Abbildungen in der ausführlichen Behandlung der verschiedenen Sonnenuhren von F. Commandinus, die er der lateinisch übersetzten Schrift von Ptolemaeus »de Analemmate« anfügt, in der Ptolemaeus die auf Orthogonalprojektion beruhende graphische Konstruktion der für die Verfertigung einer Sonnenuhr nötigen Grössen behandelt, (Cl. Ptolemaei, liber de analemmate etc, Rom 1562.).

ad B_3) Wenn das Komplement der Polhöhe gleich der Ekliptikschiefe ist, so berührt der Horizont wie die Ekliptik den Wendekreis des Krebses und den des Steinbocks und der eine von ihnen verläuft ganz unterhalb des Horizonts d. h. die Sonne geht, wenn sie in diesem Zeichen steht, garnicht auf. An diesem Ort ist die Horizontebene parallel einer Erzeugenden des Kegels $dk\vartheta$ (Fig. 4). Ihr Schnitt mit ihm ist daher eine Parabel. n ist der Schatten von d, wenn die Sonne, wie in der Fig. 4, im Anfang des Krebses stehend kulminiert, (s. Anm. B_2) und der Scheitel der Parabel. Ist die Deklination δ der Sonne kleiner als ε, so ist $90-\varphi > \delta$; es liegt dann der Fall B_2 vor, wo $\delta = \varepsilon$ ist. Es entstehen dann als Schattenfiguren immer Hyperbeln, ausgenommen natürlich den Fall $\delta = 0$, wo der Schatten eine gerade Linie durchläuft. Der Schatten beschreibt also an diesem Ort im Laufe des Jahres, angefangen vom Steinbock (seinen Anfang ausgeschlossen) bis zum Anfang des Krebses Hyperbeln, eine gerade Linie, Hyperbeln, die ersteren Hyperbeln gegenüberliegen, eine Parabel.

1) Wie in vielen anderen Fällen der arabischen mathematischen Literatur wird auch hier das, was vorher unabhängig von der Fig. dargelegt wird, noch einmal unter deren Zugrundlegung behandelt, Es hängt dies wohl damit

zusammen, dass den damaligen Gelehrten das Verständnis mancher Probleme noch grosse Schwierigkeiten machte und ihre zeichnerischen Darstellungen unübersichtlich waren.

2) Tâbit drückt sich hier etwas ungenau aus; er müsste sagen, wenn die zum Horizont parallele Ebene durch d die beiden Grundflächen schneidet; denn es ist kaum anzunehmen, dass er unter Kreis abg bezw. ϑkl die durch sie gelegte Ebene versteht. Und wenn dem so wäre, so müsste er doch nochmals betonen, dass d nicht in der Horizontebene liegt.

3) Hier führt Tâbit auch den Meridianschnitt ein. In der Handschrift sind die Buchstaben b und g mit einander vertauscht; in der Übersetzung ist der Gleichmässigkeit wegen ein für allemal die gleiche Reihenfolge beibehalten.

ad B_4) Hier wird der Fall betrachtet; dass das Komplement der Polhöhe kleiner als die Ekliptikschiefe ist also $90-\varphi < \varepsilon$, φ muss kleiner wie 90° sein; denn wenn $\varphi = 90°$ wird, liegt der Fall B_1 vor. Im Laufe des Jahres wird die Dekination δ der Sonne gleich $90-\varphi$ werden. Wir haben den gleichen Fall, wie in B_3, wo δ den speziellen Wert ε hat. Da die Sonne diesen Wert δ zweimal im Jahre erreicht, so wird die Schattenkurve an diesen beiden Tagen eine Parabel beschreiben. In B_1 sahen wir auch, dass die Sonne mit einem südlichen Äquatorabstand $= \varepsilon$ für nördliche Orte garnicht aufgeht. So wird auch in diesem Fall die Sonne mit dem südlichen Äquatorabstand von dem Betrag $= \delta$ an diesen speziellen Orten nicht mehr aufgehen, natürlich auch nicht, wenn sie einen noch grösseren südlichen Abstand hat. An Orten mit südlicher Breite liegen die Verhältnisse umgekehrt. Ist für Orte mit nördlicher Breite die nördliche Deklination δ kleiner als $90-\varphi$, so

liegt der Fall B_2 vor, wo δ den speziellen Wert ε hat. Die Schattenkurven werden also Hyperbeln; ist aber δ grösser als $90-\varphi$, so wird die Sonne an Orten mit nördlicher Breite zirkumpolar. a und g (Fig. 5) seien die Orte der unteren und oberen Kulmination, m und n der Schatten von d für diese Lage der Sonne. Da die Neigung des Horizonts gegen die Basis des Schattenkegels ϑdk kleiner ist als der Basiswinkel der einzelnen Mantellinien, so schneidet der Horizont sie alle. Sein Schnitt mit dem Schattenkegel ist daher eine Ellipse. Der Schatten beschreibt also in diesen Fällen eine Ellipse. Ähnlich wie in B_2 lässt sich ohne mathematische Betrachtungen wie z. B. in der darstellenden Geometrie zeigen, dass nm eine Achse der Ellipse ist. Da die schneidende Horizontebene senkrecht zum Achsendreieck $dk\vartheta$ des Schattenkegels ist, steht die andere Achse senkrecht zur Ebene des Dreiecks $dk\vartheta$. Wie sich aus der bekannten zeichnerischen Konstruktion der Schnittellipse ergibt, ist diese Achse kleiner als der Durchmesser des Schnittkreises, in dem die Ebene, die durch den Halbierungspunkt von nm senkrecht zum Achsendreieck gelegt wird, den Kegel schneidet; dieser Durchmesser ist aber die senkrechte Projektion der im Achsenschnitt gelegenen Achse nm. Also ist diese grösser als die andere Achse. Dass der Schatten eine geschlossene, im Endlichen liegende, Kurve sein muss, ergibt sich schon daraus, dass die Sonne in diesen Stellungen des Tierkreises den Horizont garnicht erreicht; daher entwirft der Gnomon keinen unendlich langen Schatten.

Betrachten wir die verschiedenen Schattenkurven im Laufe des Jahres, beginnend mit der Stellung der Sonne in dem südlichen Tierkreiszeichen, das sich gerade über den Horizont erheben kann, so erhalten wir zuerst Hyperbeln,

dann eine Gerade, wieder Hyperbeln (zu den eben genannten gegenüberliegende), dann eine Parabel und schliesslich Ellipsen und dann bei Abnahme der Deklination diese Schattenkurven in umgekehrter Reihenfolge.

Aus dem vorhergehenden ist ersichtlich, dass Fall B_4 der allgemeine Fall ist, während B_2 und B_3 nur Spezialfälle sind, wenn die Deklination δ der Sonne gleich ε ist.

Die Schattenkurven für die Orte am Erdäquator betrachtet Tâbit nicht. Es ist dies auch garnicht nötig, da dieser Fall unter B_2 fällt. Denn die Polhöhe ist $= 0°$, also $90-\varphi > \varepsilon$. Wir erhalten als Schattenkurven gegeneinander liegende Hyperbeln. Die geradlinige Schattenkurve geht an diesen Orten durch den Fusspunkt des Gnomons.

Schluss.

Aus der Zusammenfassung des Vorstehenden ergibt sich, dass Tâbit in ausserordentlich gründlicher und, soweit es ohne besondere mathematischen Hilfsmittel[1] möglich war, auch in erschöpfender Weise, die sich gestellte Aufgabe gelöst hat. Er hat die manigfaltigen Kurven, die sich der Beobachtung des Schattenverlaufs ergeben und die bei den Sonnenuhren eine grosse Rolle spielen, in vollkommener Weise gedeutet. Dabei war es nicht seine Absicht, für jeden einzelnen Ort der Erdoberfläche die Gestalt der einzelnen auftretenden Kegelschnitte zu untersuchen. Es genügte ihm zu bestimmen, wie die Natur dieser Kurven durch die Polhöhe des Beobachtungsortes und die Deklination der Sonne

[1] Die mathematische Behandlung der verschiedenen Sonnenuhren seitens der Araber gibt C. Schoy besonders im Anschluss an die ḥâkimitischen Tafeln des Ibn Jûnus und al Marrâkuschî in einem Band der »Geschichte der Zeitmessung und der Uhren« von E. von Bassermann-Jordan. Dort findet sich auch eine moderne Bearbeitung der ganzen Theorie der Sonnenuhren.

gegeben ist. Dem Stand der damaligen Wissenschaft entsprechend wird aber nicht der bei uns allgemein übliche Weg eingeschlagen, formal den allgemeinsten Fall zunächst zu behandeln, das Ergebnis in eine mathematische Formel zu fassen und daraus deduktiv die einzelnen Fälle abzuleiten, sondern es werden zunächst die typischen Einzelfälle untersucht und dann wird zum Schluss, sei es bewusst oder unbewusst, der allgemeinste Fall behandelt. Es ist dieses der Weg, der auch jetzt noch bei neu entstehenden Wissensgebieten immer und immer wieder eingehalten wird. Es sei noch erwähnt, dass Thâbit bei seinen Betrachtungen stillschweigend die Sonne punktförmig annimmt. Thâbits Arbeit reiht sich würdig den anderen Schriften aus der ersten Zeit muslimischer Tätigkeit auf dem Gebiete der Naturwissenschaften an.

In den obigen Ausführungen haben wir uns bemüht, einen kleinen Beitrag zu einem Wissensgebiet zu liefern, auf dem so hervorragende dänische Philologen und Mathematiker wie Professor Heiberg und der leider verstorbene Professor Zeuthen unsere Kenntnisse nach den verschiedensten Richtungen hin in ungewöhnlichem Masse bereichert haben.

Færdig fra Trykkeriet d. 5. Juli 1922.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.
Mathematisk-fysiske Meddelelser. **IV,** 10.

OM ELEKTRISKE GNISTER

I. GNISTFORSINKELSE

AF

P. O. PEDERSEN

MED 2 TAVLER

KØBENHAVN
HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI
1922

1. Indledning.[1]

Den elektriske Gnist hører til de længst kendte og mest undersøgte elektriske Fænomener. Allerede Otto v. Guericke iagttog omkring 1663 elektriske Gnister ved sine Forsøg med Svovlkugleelektrisermaskinen. Benjamin Franklin paaviste 1749, at Lynet er en elektrisk Gnist og skabte derigennem en stærk forøget Interesse for Studiet af Gnistfænomenet. I Aaret 1777 iagttog Chr. Lichtenberg de med Gnisten nærbeslægtede Udladninger, der senere kom til at bære hans Navn. Henry Cavendish[2] dannede sig (omkring 1771) følgende Billede af den elektriske Gnists Dannelse: Elektriciteten (det elektriske Fluidum) vil til at begynde med flyde i en ganske svag Strøm fra den ene Elektrode til den anden og derved lade Luftpartiklerne. Disse vil derfor frastøde hinanden, hvorved Luftens Tæthed bliver mindre, Strømmen af Elektricitet følgelig stærkere. Dette bevirker atter en stærkere Ladning af Luftpartiklerne med tilsvarende stærkere gensidig Frastødning og yderligere formindsket Tæthed. Denne Proces forløber videre, indtil der dannes et Vakuum, hvorigennem Gnisten da slaar over.

Ogsaa Faraday[3] har beskæftiget sig indgaaende med

[1] Et ganske kort, foreløbigt Referat af disse Undersøgelser findes i Fysisk Tidsskrift. 19de Aargang, p. 52—54, Nov. 1920.

[2] J. C. Maxwell: The Electrical Researches of Henry Cavendish. Se særlig Articles No. 135—139 og 212. (Cambridge 1879).

[3] M. Faraday: Experimental Researches in Electricity. Vol. I, No. 1406 o. flg. 1839.

Gnistfænomenet og ydet værdifulde Bidrag til dets Belysning. Af Interesse er blandt andet Faraday's Anskuelser om Gnistens Dannelse. Han forestillede sig, at der forud for Gennemslaget fandt en Fordeling Sted i Luftmolekulerne, og naar denne havde naaet en bestemt Værdi, skete Udladningen fra Molekul til Molekul, saaledes som antydet i Fig. 1.

Det vil iøvrigt føre alt for vidt at komme ind paa Omtalen af blot de betydeligste Gnistundersøgelser, der er foretaget siden Faraday's Dage.[1] Mange af disse Forsøg er gaaet ud paa at bestemme Gnistspændingen V's Afhæn-

Fig. 1. Faraday's Anskuelse over Gnistdannelse.

gighed af Gnistlængden l, af Luftartens Natur, dens Tryk p, dens Temperatur og dens Fugtighedstilstand, af Elektrodernes Form, af Luftens Ionisationstilstand og af flere andre Forhold. Ved Gnistspændingen forstaas her den mindste Spændingsforskel mellem Elektroderne, ved hvilken Gnisten under de angivne Forhold kan dannes, naar Spændingen holdes paa tilstrækkelig længe. Af herhen hørende Arbejder skal kun nævnes F. Paschen's[2] Undersøgelser, der viste, at Gnistspændingen for en given Luftart kun er

[1] Udførlige Litteraturangivelser findes i: J. J. Thomson: Conduction of Electricity in Gases. (Cambridge 1903);
J. Stark: Die Elektricität in Gasen. (Leipzig 1902).
J. S. Townsend: Electricity in Gases. (Oxford 1915);
W. Kaufmann: Müller-Pouillet: Lehrbuch der Physik. IV. (10. Auflage, Braunschweig 1914.)

[2] F. Paschen: Wied. Ann. 37, p. 69—96. 1889.

en Funktion af Produktet af Gnistlængde og Lufttryk, altsaa $V = f(l \cdot p)$.

I Aaret 1887 konstaterede H. Hertz [1], at Gnistdannelsen lettere foregaar, naar Elektroderne og Gnistrummet udsættes for Bestraaling med ultraviolet Lys; især var Bestraaling af Katoden virksom. E. Wiedemann og H. Ebert [2] paaviste, at det alene er denne, der har Indflydelse. G. Jaumann [3] mente af sine Forsøg at burde slutte, at Gnistdannelsen ikke alene er betinget af Tilstedeværelsen af en vis bestemt Spændingsforskel V mellem Elektroderne, men ogsaa af den Hastighed, $\frac{dV}{dt}$, hvormed denne Spændingsforskel varierer. En noget lignende Opfattelse nærede R. Swyngedauw. [4] E. Warburg [5] paaviste senere, at Virkningen af det ultraviolette Lys ikke beror paa, at Gnistspændingen nedsættes, men derimod skyldes, at Gnistforsinkelsen, ɔ: den Tid, der hengaar mellem Spændingens Tilstedekomst og Gnistens Dannelse, reduceres eller ganske forsvinder. Warburg paaviste tillige, at der i hvert enkelt Tilfælde eksisterede en bestemt, konstant Gnistspænding. Det har senere vist sig, at Virkningen af det ultraviolette Lys skyldes den fotoelektriske Effekt, altsaa Frigørelse af Elektroner ved Katoden. I Overensstemmelse hermed har Ionisering ved Hjælp af Røntgen Straaler og ved α, β og γ Straaler en ganske analog Virkning.

[1] H. Hertz: Wied. Ann. 31, p. 983—1000. 1887.

[2] E. Wiedemann u. H. Ebert: Wied. Ann. 33, p. 241—264. 1888.

[3] G. Jaumann: Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Wien XCVII. Abth. II a, p. 765—805. 1888: Wied. Ann. 55, p. 656—683. 1895.

[4] E. Bichat et R. Swyngedauw: Rapports présentés au congrès international de physique. III, p. 164—182. Paris 1900.

[5] E. Warburg: (a) Sitzungsber. d. k. pr. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 223—236, 1896 (I); (b) p. 128—136, 1897 (I); (c) Wied. Ann. 59, 1—16. 1896; (d) 62, p. 385—395. 1897; (e) Verh. Deutsch. Phys. Ges. 2, p. 212—217. 1900.

Den første og hidtil eneste virkelig gennemarbejdede Teori for Gnistdannelsen støtter sig paa Elektronteorien og er i Hovedsagen udarbejdet af J. Stark, J. J. Thomson og især af J. S. Townsend. Efter denne opstaar Gnisten som Følge af en Stødionisation i Gnistrummet, der fremkommer, naar Feltintensiteten er bleven saa stor, at ikke alene Elektronerne, men ogsaa de ved Stødionisationen i Gnistmellemrummet dannede positive Ioner i tilstrækkelig Grad virker ioniserende. Townsend's Teori giver en naturlig Forklaring af Paschen's Lov og synes ogsaa paa tvangfri Maade at forklare den forannævnte, af tidligere Forskere gjorte Iagttagelse, nemlig, at fri Ioner i Gnistrummet formindsker Gnistforsinkelsen.

Nærværende Arbejde beskæftiger sig i Hovedsagen kun med den experimentale Undersøgelse af Gnistforsinkelsen, og da denne ogsaa fra anden Side i de senere Aar har været gjort til Genstand for forskellige Undersøgelser og Betragtninger, skal vi ganske kort referere det Standpunkt, hvortil de hidtidige Undersøgelser har ført. Vi vil dog her og i det følgende i Hovedsagen indskrænke os til at betragte Gnistdannelsen mellem Kugler, hvis Afstand er mindre end Kuglernes Diameter, saaledes at Gnistdannelsen foregaar i et i Hovedsagen homogent Felt. Dog vil vi i 9de Afsnit give nogle Oplysninger om Gnistforsinkelsen ved Anvendelse af spidse Elektroder.

Udgangspunktet for alle nyere Undersøgelser og Betragtninger har i Hovedsagen været Townsend's Teori. Det vil derfor være naturligt at begynde med Townsend's egen Fremstilling af dette Forhold, der lyder saaledes:[1] »In order to start a discharge it is necessary that there should be some ions in the gas initially, and when the

[1] J. S. Townsend: Electricity in Gases, p. 338—339. Oxford 1915.

force in the field between the electrodes is raised to a certain point these are multiplied by collision to a sufficient extent to maintain the discharge. In some cases ions are not present in sufficient numbers to start the discharge immediately when the potential difference V is established between the electrodes, but if ultra-violet light falls on the negative electrode, or if the gas is ionized by Röntgen rays or Becquerel rays, this difficulty is removed. Under these conditions it is impossible to raise the potential difference between the electrodes above the value V (= the sparking potential).«

E. Warburg fastslaar følgende for ioniseret Gnistbane[1]: »Der Funke tritt ein, sobald das Potential auf einen gewissen, mit grosser Schärfe bestimmbaren Wert gesteigert ist ....«

Paa ganske tilsvarende Maade udtaler W. Kaufmann sig[2] (S. 991): »Bei bestrahlter Funkenstrecke erfolgt die Entladung, sowie das Funkenpotential gerade erreicht ist«, og S. 1160: »Die Erzeugung der Ionenzahl n aus der anfänglichen Anzahl n_0 nimmt Zeit in Anspruch, und zwar um so mehr, je kleiner n_0 .....; deshalb wird die Entladung um so langsamer eintreten, je weniger das Gas anfänglich ionisiert und je weniger das Funkenpotential überschritten war. Dass auch in nicht besonders beeinflusstem Gase stets einige Ionen vorhanden sind, welche zur Einleitung des ganzen Vorganges ausreichen, wurde zuerst von Elster und Geitel nachgewiesen.«

Paa ganske lignende Maade udtaler J. Stark[3] og J. J.

[1] E. Warburg: Verh. Deutsche Phys. Ges. 2, p. 212. 1900.

[2] Müller-Pouillet: Lehrbuch der Physik. IV, p. 991 og 1160 (Braunschweig 1914).

[3] J. Stark: l. c. p. 226.

Thomson[1] sig. J. A. Crowther udtaler[2]: »It [the time-lag] is reduced to zero if the negative electrode is exposed to a weak source of ultraviolet light.«

Norman Campbell giver i en udførlig Afhandling om: »Time-lag in the Spark Discharge« Udtryk for en ganske tilsvarende Opfattelse.[3] Vi kommer senere tilbage til denne betydningsfulde Afhandling.

F. W. Peek jr.[4] kommer gennem sine indgaaende Undersøgelser over Coronadannelse og Gnistdannelse til et ganske tilsvarende Resultat.

Alle de foregaaende Udtalelser samstemmer i, at en elektrisk Gnist under gunstige Forhold — ɔ: naar der findes en Del Ioner i Gnistrummet — kan dannes øjeblikkelig efter, at Gnistspændingen er naaet, saaledes at Gnistforsinkelsen i disse Tilfælde er lig med Nul eller i hvert Fald saa lille, at den er umaalelig. Den Vanskelighed, der opstaar ved at tænke sig, at en længere Gnist dannes i en forsvindende kort Tid, undgaas, naar man benytter sig af Faraday's Opfattelse, nemlig, at Gnisten dannes samtidig gennem hele sin Længde. Norman Campbell udtrykker dette i den moderne Elektronteoris Sprog saaledes[5]: ».... the discharge does not start in one place only in a sphere gap. It starts at a great many places at the same time, and the lag which must occur is only the time required for the ions to travel from one of these places to the other.«

Tiltrods for denne Enighed er den nævnte Opfattelse, som vi i det følgende skal se, dog urigtig. Til Dannelse

[1] J. J. Thomsen: l. c. p. 383.

[2] J. A. Crowther: Ions-Electrons. p. 67. 1919.

[3] Normann Campell: Phil. Mag. (6) 38, p. 214—230. 1919.

[4] F. W. Peek jr.: Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. 1915.

[5] Norman Campbell: l. c. p. 224.

af en Gnist medgaar, selv under de gunstigste Forhold og selv om den paavirkende Spænding langt overstiger Gnistspændingen, en maalelig Tid, der i hvert enkelt Tilfælde har en ganske bestemt Minimumsværdi, den minimale Forsinkelse τ_{min}. Værdien af τ_{min} er uafhængig af Luftens Ionisationstilstand.

Efter Townsend's Teori maa man vente, at der i de Tilfælde, hvor der er en kendelig Gnistforsinkelse, gaar en indledende eller forberedende Strøm forud for den egentlige Gnistdannelse. En saadan forudgaaende Strøm er dog aldrig med Sikkerhed direkte iagttaget, selv om adskillige Forskere af forskellige Forhold vedrørende Gnistudladningen har ment at maatte slutte, at en saadan Strøm virkelig findes. Dette var saaledes Tilfældet med A. Töpler[1] paa Grundlag af hans efter Slørmetoden optagne Gnistbilleder.

G. Jaumann giver Udtryk for en lidt anden Opfattelse[2]: »Während dieser Verspätung verläuft ein Vorprocess der Entladung, welcher selbst keine Entladung ist.« E. Warburg[3] har ved lavere Tryk konstateret, at Tilstedeværelsen af et magnetisk Felt i Gnistrummet har Indflydelse paa Gnistspændingen, og han slutter deraf, at der maa findes en saadan indledende Strøm. Uden at gaa ind paa en nærmere Undersøgelse af den dragne Slutnings Berettigelse, skal vi her kun anføre, at man i hvert Fald ikke af Warburg's Forsøg kan drage nogen sikker Slutning med Hensyn til Forholdene ved Atmosfæretryk, som vi for nærværende særlig beskæftiger os med.

I de Tilfælde, hvor Gnistlængden er væsentlig større

[1] A. Töpler: Pogg. Ann. 134, p. 217. 1868
[2] G. Jaumann: Wied. Ann. 55, p. 683. 1895.
[3] E. Warburg: Wied. Ann. 62, p. 389. 1897.

end Elektrodekuglernes Diameter, vil der forud for den egentlige Gnistdannelse som Regel foregaa Buskudladninger fra Elektroderne. Den efterfølgende Gnist følger da tildels de af Buskudladningerne banede Veje. Buskudladningerne kommer paa en Maade til at danne ledende Spidser, mellem hvilke den egentlige Gnistudladning foregaar. Saadanne Forudladninger er fotografisk paavist af B. Walter.[1] I de Tilfælde, hvor Gnistlængden er mindre end Elektrodekuglernes Diameter, er en saadan forudgaaende Udladning aldrig paavist.

Alt i alt maa det siges, at Spørgsmaalet om, hvorledes Gnistdannelsen indledes, henstaar ganske uløst. De følgende Undersøgelser kaster i nogen Grad Lys over dette Forhold.

Angaaende den Rolle, som Beskaffenheden og Tilstanden af Elektrodernes Overflade spiller for Gnistforsinkelsen, foreligger der kun forholdsvis faa Angivelser. De foran nævnte Bøger af J. J. Thomson, J. S. Townsend, W. Kaufmann og J. A. Crowther gaar ikke nærmere ind paa Spørgsmaalet. E. Warburg siger om de af ham benyttede Elektroder kun[2]: »Die Elektroden sind die blank geputzten Eisenkugeln von 2,6 cm Durchmesser eines in freier Luft aufgestellten Funkenmikrometers.« Og videre samme Sted: »Zu den Verzögerungsversuchen im Dunkeln ist Folgendes zu bemerken.... Oft rückt auch das Potential, bei welchem die Entladungen beginnen .... hinauf oder hinunter. Auf wechselnden atmosphärischen Verhältnissen schien das nicht zu beruhen, ebenfalls nicht auf verschiedener Behandlung der Elektroden, wie Art des Putzens oder dergleichen; auch war eine Corrosion der Elektroden durch die schwachen

[1] B. Walter: Wied. Ann. 66, p. 636—648. 1898; 68, p. 776-778. 1899. Se ogsaa: M. Tœpler: Ann. d. Phys. (4) 19, p. 191—209. 1906.

[2] E. Warburg: Wied. Ann. 59, p. 6. 1896.

benutzten Funken kaum bemerkbar.« Det bemærkes, at Gnistbanen i de omhandlede Forsøg kun udsattes en ganske kort Tid (omkring 0,001 Sekund) for det omtalte Potential. Det var derfor Gnistforsinkelsens Størrelse, der var afgørende for, om Gnistdannelse fandt Sted. Ogsaa G. Jaumann, R. Swyngedauw og Norman Campbell omtaler Indflydelsen af Overfladens Beskaffenhed, men de Oplysninger, de giver, er meget ufuldstændige og kun delvis rigtige. Af størst Betydning er de af sidstnævnte Forfatter fundne Resultater; vi kommer senere noget nærmere ind paa dette Spørgsmaal.

I et for kort Tid siden offentliggjort Arbejde af J. D. Morgan[1] om Gnistforsinkelse hedder det (p. 465), at Elektroderne var »polished brass balls of .5 inch diameter«, medens der ingen yderligere Oplysninger findes om Elektrodernes Tilstand.

De følgende Undersøgelser viser, at Overfladens Beskaffenhed udøver en dominerende og meget ejendommelig Indflydelse paa Gnistens Dannelsestid og Dannelsesmaade.

Blandt de Undersøgelsesmetoder, der hidtil er anvendt, skal vi kun ganske kort omtale nogle enkelte. E. Warburg's[2] Metode gik ud paa i et ganske kort Tidsrum, T_0, at sætte en til en kendt Spænding ladet Kondensator i Forbindelse med den undersøgte Gnistbane, hvis to Kugler Resten af Tiden var sat til Jord. Forsøgene udførtes saa paa den Maade, at man for en bestemt Spænding, en bestemt Gnistlængde og visse givne Ionisationsforhold 10 Gange satte Spændingen paa, og saa noterede, hvor ofte Gnistdannelse fandt Sted. Da Tidsrummet T_0 ikke kunde

[1] J. D. Morgan: Phil. Mag. (6) Vol. 41, p. 462—469. 1921.
[2] E. Warburg: (a), (c).

bringes væsentlig ned under 0,001 Sekund, fik man ved denne Metode kun Oplysning om Forsinkelser, der har en Varighed af omkring 0,001 Sekund eller endnu mere.

De fleste Maalinger — det gælder saaledes F. W. Peek jr.'s[1] og Norman Campbell's[2] Undersogelser — er foretagne paa den Maade, at man bestemmer dels den til Gennemslag lige netop nødvendige Størrelse af Maksimalamplituden V_m af en Vekselspænding af kendt Frekvens og kendt Kurveform, dels den konstante Spænding, V_0, der lige akkurat er tilstrækkelig til at give Gnist. Forholdet, $\frac{V_m}{V_0}$, kalder F. W. Peek jr. Impulsforholdet. Jo større dette er, desto langsommere er, alt iøvrigt lige, den paagældende Gnistbane. Er Impulsforholdet nojagtig lig med 1, saa maa Gnistforsinkelsen være lig med Nul. Af Impulsforholdets Værdi kan man, naar Vekselspændingens Frekvens og Kurveform er kendt, navnlig ved højfrekvent Vekselspænding med nogenlunde Sikkerhed slutte sig til Forsinkelsens Størrelse under de foreliggende Forhold. Metoden har dog en meget betydelig Mangel. Naar Vekselspændingens Amplitude mer eller mindre langsomt bringes op til Gennemslagsværdien, saa vil Gnistbanen forud for Gennemslaget gennem en hel Række Perioder være udsat for vekslende Spændinger, der paa det nærmeste er lig med V_m. Hvilken Indflydelse dette har paa Forholdene umiddelbart forud for Gnistens Dannelse, lader sig vanskelig forudse.

J. D. Morgan gaar i det foran nævnte Arbejde ud fra, at den sekundære Spænding i en Induktionsrulle kan betragtes som værende ren sinusformet med en Maksimalamplitude, der er proportional med Primærstrømmens Styrke. Hans Forsøg gaar ud paa at bestemme den maksi-

[1] F. W. Peek jr.: l. c.
[2] Norman Campbell: l. c.

male Spænding, der, for forskellige Værdier af Primærstrømmen, opstaar mellem Elektroderne i den undersøgte Gnistbane, som er indskudt i Induktionsrullens sekundære Vikling. Man kan derefter, under de gjorte Forudsætninger, slutte sig til Forsinkelsens Størrelse. Metoden frembyder visse Fordele, men den lider, i hvert Fald i den foreliggende Anvendelsesmaade, delvis af de samme Mangler som de ovenfor nævnte.

Ingen af de omtalte Metoder egner sig derfor til at besvare følgende Spørgsmaal: En Gnistbane udsættes pludselig for Spændingen V', der er større end eller lig med Gnistspændingen; hvor lang Tid hengaar da, førend Gnisten dannes, naar V' opretholdes uforandret?

Der er næppe Tvivl om, at det er dette Spørgsmaal, som det i fysisk Henseende har den største Interesse at faa besvaret. Ogsaa i teknisk Henseende, f. Eks. med Hensyn til Overspændingssikring, har netop dette Spørgsmaals Besvarelse en betydelig Interesse.

Forfatteren har tidligere angivet en Metode til ved Hjælp af de Lichtenberg'ske Figurers store Udbredelseshastighed at bestemme Tidsforskellen mellem to paa hinanden følgende Spændingsstød [1], selv om denne Tidsforskel ikke overstiger 10^{-9} Sekund. Ved Hjælp af denne Metode er man nu i Stand til direkte at løse den ovenfor formulerede Opgave.

Denne Omstændighed i Forbindelse med, at et vist Kendskab til Forholdene ved de elektriske Gnisters Start ogsaa er nødvendigt for Klarlæggelsen af Spørgsmaalet om

[1] P. O. Pedersen: On the Lichtenberg Figures. Part I. Vidensk. Selsk. Math.-fysiske Medd. I, 11. Copenhagen 1919. Part II. IV, 7. 1922. Betegnes i det følgende: L. F. I og L. F. II.

de Lichtenberg'ske Figurers Dannelsesmaade, bragte Forfatteren ind paa den foreliggende Undersøgelse.

Denne falder iøvrigt i to Dele, nemlig dels i den i det følgende givne Redegørelse for de anstillede Forsøg, dels i et senere Arbejde over den elektriske Gnists Dannelse.

2. Den anvendte Maalemetode.

Med Hensyn til den ved Maalingen af Gnistforsinkelserne anvendte Metode kan vi henvise til en tidligere Afhandling[1] og skal kun for Fuldstændigheds Skyld tilføje,

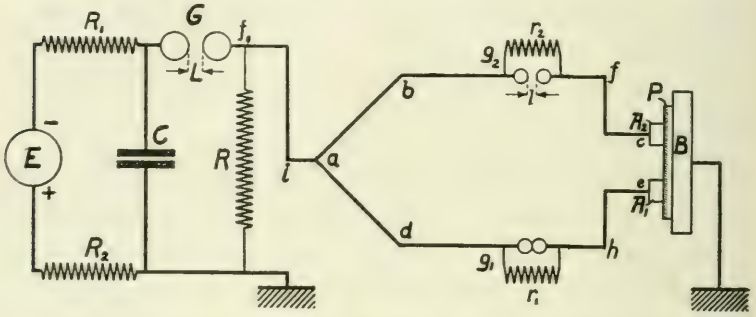


Fig. 2. Forsøgsopstilling til Bestemmelse af Gnistforsinkelse. *G* Primær- eller Hovedgnistbane, g_2 den undersøgte Gnistbane. Gnistlængderne i disse betegnes ved henholdsvis *L* og *l*.

hvad der er nødvendigt for Forstaaelsen af den i Fig. 2 skitserede Forsøgsopstilling. Elektrisermaskinen *E*, hvis positive Pol i Almindelighed er sat til Jord, oplader over de meget store Modstande R_1 og R_2 (Skifergrifler) Kondensatoren *C* (Kapacitet omkring 2000 cm). Naar dennes Spænding, *V*, har naaet den til Gennemslag af Primær- eller Hovedgnistbanen *G* (Gnistlængde *L* mm) nødvendige Værdi, slaar en Gnist over i *G*, og en elektromagnetisk Bølge vandrer ud ad Ledningen $f_1 i a$. I Punktet *a* vil denne Bølge bevirke, at der fra dette Punkt udgaar dels

[1] L. F. II.

en reflekteret Bølge langs aif_1G, dels to lige stærke, transmitterede Bølger, der vandrer ud ad henholdsvis abg_2 og adg_1. Gaar vi ud fra, at Karakteristikkerne af Ledningerne ai, ab og ad er lige store, saa vil Amplituderne af den reflekterede og de transmitterede Bølger være givne ved henholdsvis

$$V_r = -\tfrac{1}{3}V \quad \text{og} \quad V_t = \tfrac{2}{3}V, \tag{1}$$

hvor V er Spændingsamplituden i den oprindelige Bølge,

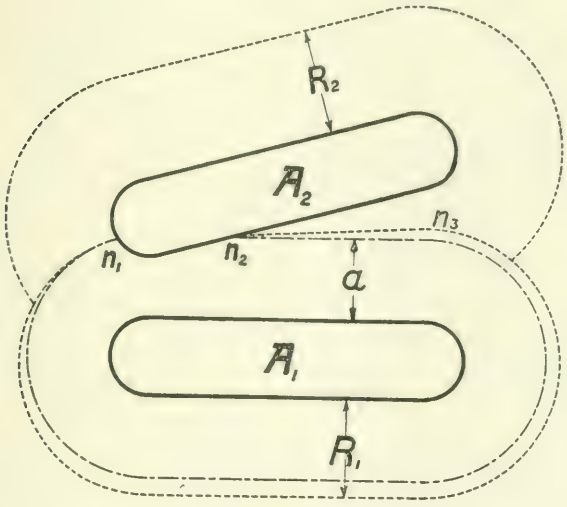


Fig. 3. Form og Placering af Elektroderne A_1 og A_2.

V_r i den reflekterede og V_t i de langs ab og ad vandrende Bølger.

Naar den ud langs ab vandrende Bølge træffer Gnistbanen g_2, vil der, saa længe der endnu ikke er dannet en Gnist i g_2, i dette Punkt ske en fuldstændig Reflektion af den ankommende Bølge. Gnistbanen g_2 vil derfor, indtil Gnistdannelsen finder Sted, være udsat for Spændingen V_0 bestemt ved

$$V_0 = 2V_t = \tfrac{4}{3}V. \tag{2}$$

Rigtigheden af de anstillede Betragtninger bekræftes bl. a. derved, at den største Værdi af l_2, for hvilken man endnu lige akkurat kan opnaa en Gnist i g_2, paa det nærmeste er lig med 1,3 L. (Gnistmikrometret g_1 forudsættes at være kortsluttet.)

Saa snart Gnisten i g_2 er dannet, vandrer der en Bølge fra g_2 over f og c til Elektroden A_2. I Mellemtiden er, idet vi foreløbig gaar ud fra, at Gnistbanen g_1 er kortsluttet, den ud langs adg_1he vandrende Bølge allerede tid-

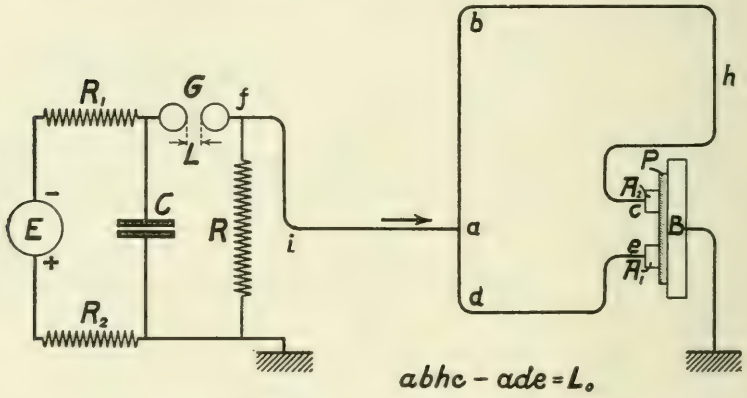


Fig. 4. Opstilling til Bestemmelse af sammenhørende Værdier af Forsinkelsen t_0 og Længden a.

ligere naaet til Elektroden A_1. De nævnte Elektroder, A_1 og A_2, er anbragte paa Hindesiden af en fotografisk Plade, P, der hviler paa den jordforbundne Metalplade B. Gennem Anbringelsen af de viste, meget store Modstande R, r_1 og r_2 (Skifergrifler) er der sørget for, at hele det omhandlede Ledningssystem fra f til A_1 og A_2 før Gnistudladningen har Jordens Potential.

Naar de elektromagnetiske Bølger har naaet Elektroderne, vil der ud fra disse paa Hinden af P brede sig Lichtenberg'ske Figurer. Da den langs adg_1he gaaende

Bølge naar Elektroden A_1, forend Bølgen langs abg_2fc naar A_2, vil den fra A_1 udgaaende Figur faa et Forspring i Tid, t_0, der er lig med Tidsforskellen mellem Bølgernes Ankomst til henholdsvis A_1 og A_2. Den fra A_1 udgaaende Figur har derfor bredt sig ud til en Afstand a fra Elektroden (se Fig. 3), forend Figurdannelsen ud fra Elektroden A_2 begynder. I Mellemrummet mellem de to Elektroder vil Skillelinien mellem de fra disse udgaaende Figurer i Hoved-

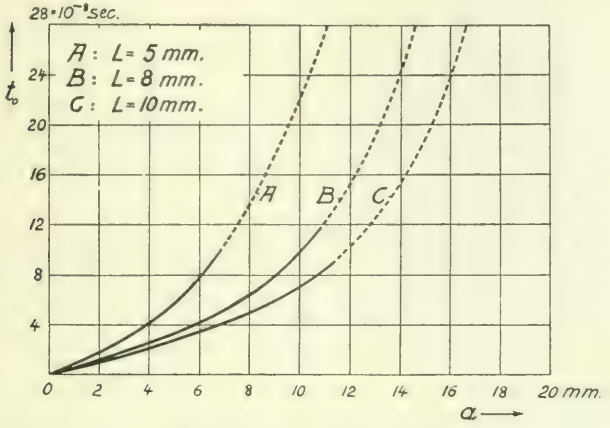


Fig. 5. (a, t_0)-Kurver gældende for negative Figurer ved Atmosfæretryk. De fuldt optrukne Dele af Kurverne A, B og C er bestemt paa Grundlag af den i Fig. 4 angivne Metode. De punkterede Dele er skønnede som gældende for den i Fig. 2 viste Opstilling.

sagen forløbe retlinet, og Længden a er lig med Afstanden fra den retlinede Skillelinies Skæringspunkt med Randen af A_2 til Randen af A_1. Med Hensyn til de nærmere Enkeltheder ved Maalingen henvises til L. F. II.

Man kan paa denne Maade bestemme den til en vis Gnistforsinkelse svarende Værdi af a. Selve den Forsinkelse, t_0, maalt i Tid, der svarer hertil, kan da bestemmes ved Hjælp af den i Fig. 4 viste Opstilling. Forsinkelsen t_0 til-

vejebringes her ved, at de fra Punktet a i Fig. 4 udgaaende Bølger, førend de naar Elektroderne A_1 og A_2, gennemløber ulige lange Traadlængder, idet Traaden $abhc$ er L_0 m længere end Traaden ade. Man har følgelig, at Tidsforskellen t_0 mellem de to Bølgers Ankomst til henholdsvis A_1 og A_2 er bestemt ved:

$$t_0 = \frac{L_0}{3\times10^8} \text{ Sekunder.} \qquad (3)$$

Paa Pladen P maales da, som angivet ovenfor, den tilsvarende Værdi a. For en bestemt Gnistlængde, L, i Hovedgnistbanen, G, kan man paa denne Maade bestemme en Række sammenhørende Værdier af t_0 og a og derefter afsætte Resultaterne i Form af Kurver, saaledes som vist i Fig. 5. Ved Hjælp af disse Kurver kan man for enhver Værdi af a aflæse den tilsvarende Forsinkelse t_0.

I det foregaaende er vi gaaet ud fra, at Bølgefronterne er ganske stejle. Bølgefronten vil dog altid være noget affladet, f. Eks. som vist ved Kurven $obcf$ i Fig. 6. Man kan da tænke sig denne Front erstattet med den »ækvivalente, stejle« Front ebd, og den maalte Værdi af t_0 vil i saa Fald svare til Tidsforskellen mellem Ankomsten til henholdsvis A_1 og A_2 af disse ækvivalente Bølgefronter.

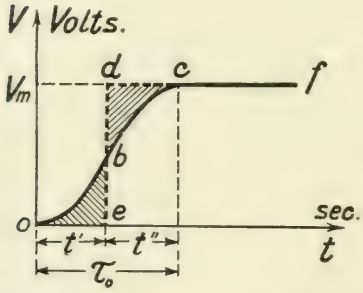


Fig. 6. Den med obc »ækvivalente, stejle« Bølgefront er ebd. Arealet obe = Arealet bdc.

Ved den i Fig. 2 viste Opstilling er der lagt Vægt paa at gøre denne saa vidt muligt symmetrisk, saaledes at Bølgerne ankommer nøjagtig samtidig til A_1 og A_2, naar Gnistmikrometrene g_1 og g_2 begge er kortsluttede. Denne Symmetri konstateres simpelthen

ved at anbringe A_1 og A_2 i ringe Afstand fra hinanden; falder Skillelinien da nøjagtig i Midten, er der Symmetri, i modsat Fald ikke.

For Forsinkelser op til omkring 8 à 10×10^{-8} Sekunder giver den i Fig. 2 skitserede Opstilling paalidelige Resultater. For større Forsinkelser vil man staa sig ved at an-

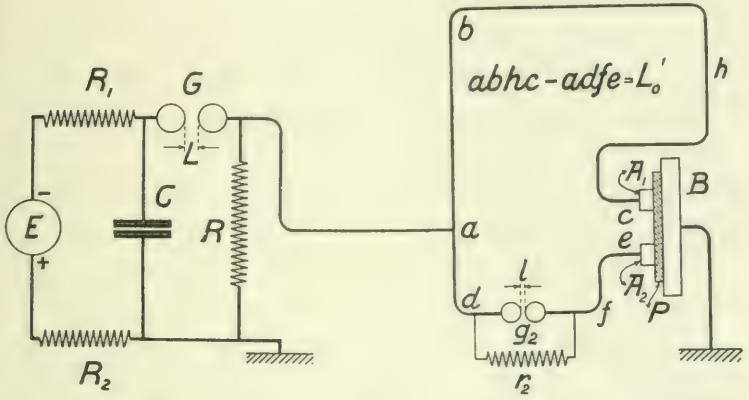


Fig. 7. Opstilling, i hvilken en Del af Forsinkelsen i g_2 kompenseres ved den ekstra Traadlængde L_0' m mellem a og A_1.

vende den i Fig. 7 skitserede Fremgangsmaade, hvor man delvis kompenserer Forsinkelser i Gnistbanen g_2 ved at lade Bølgen til A_1 passere en Traadlængde, der er L_0' m længere end Traaden fra Punktet a over g_2 til A_2. Er den paa Grundlag af Billedet paa Pladen P bestemte Forsinkelse t_0', saa vil den virkelige Forsinkelse t_0 være givet ved

$$t_0 = t_0' + \frac{L_0'}{3\times10^8}. \qquad (4)$$

Grunden til, at man ikke med tilstrækkelig Nøjagtighed direkte paa Pladen P kan bestemme Forsinkelser paa over 8 à 10×10^{-8} Sekund, ligger i, at de LICHTENBERG'ske Figurer allerede efter Forløbet af nævnte Tidsrum har bredt sig saa nær ud til deres endelige Begrænsning, at en Bestem-

melse af Tiden ved Hjælp af den gennemløbne Vej bliver meget usikker. Det samme ses ved en Betragtning af Kurverne i Fig. 5 i nærværende Afhandling og Fig. 4 og 6 i L. F. II.

Ved store Forsinkelser indtræder der desuden ved den i Fig. 2 viste Opstilling den Komplikation, at den fra g_2 reflekterede Bølge over $badg_1he$ naar hen til Elektroden A_1, før den gennem g_2 gaaende Bølge har naaet Elektroden A_2. Denne ekstra Spændingsforhøjelse vil for de negative Figurers Vedkommende bevirke, at Udbredelseshastigheden bliver ekstraordinær stor yderst ude, og at de tilsvarende Figurer derfor ogsaa faar en ekstraordinær Rækkevidde. Man kan derfor ved Benyttelse af den i Fig. 2 viste Opstilling hverken bestemme de store Forsinkelser paa Grundlag af de i L. F. II fundne Love for de simple Lichtenberg-Figurers Udbredelseshastighed, eller ved Hjælp af (a, t_0)-Kurver, der er optaget paa den i Fig. 4 angivne Maade. De punkterede Dele af Kurverne i Fig. 5 er derfor ogsaa kun at betragte som skønsmæssige Forlængelser af de fuldtoptrukne Dele af Kurverne, idet der ved Fastsættelsen af disse Forlængelser er taget Hensyn til de for Opstillingen i Fig. 2 gældende Forhold.

Naar man trods denne Usikkerhed ved de store Forsinkelser dog helt igennem har benyttet den i Fig. 2 skitserede Opstilling og tillige anvendt negative Figurer, til Trods for, at man ved at anvende den i Fig. 7 angivne Opstilling og tillige positive Figurer ved Tryk under Atmosfærens, kunde have opnaaet en betydelig større Sikkerhed i Bestemmelsen af de store Forsinkelser, saa er Grundene følgende: 1) Det har været nødvendigt ved denne foreløbige Undersøgelse at skaffe sig et Overblik over Forsinkelsens Afhængighed af en Række forskellige Forhold som f. Eks.

Elektrodernes Beskaffenhed, Lufttrykkets Størrelse, Luftartens Beskaffenhed, Feltets Intensitet, Ionisationstilstanden og Fugtighedstilstanden. Det har derfor været nødvendigt at foretage et stort Antal Bestemmelser (mellem 3 og 4000). Hver enkelt af disse maa som Følge heraf kunne foretages nogenlunde simpelt. Vi har derfor ikke anvendt positive Figurer, der kun ved Tryk, der er lavere end Atmosfæretryk, giver skarpe Skillelinier, men har i Hovedsagen benyttet negative Figurer ved Atmosfæretryk. 2) Til Anvendelsen af den i Fig. 7 viste Opstilling har man hidtil savnet den nødvendige Plads. 3) Hele Undersøgelsen, der maa betragtes som den første i sin Art, giver en Række Resultater, der paa forskellige Punkter staar i skarp Modstrid med den hidtil gældende Opfattelse. Vi har derfor ment det rigtigt i nærværende Arbejde at lægge mere Vægt paa at faa en alsidig og samtidig i Hovedsagen rigtig Fremstilling af Gnistforsinkelsens Afhængighed af de forskellige Forsøgsbetingelser, fremfor at give en med alle til Raadighed staaende Hjælpemidler og med den yderste, opnaaelige Nøjagtighed gennemført Undersøgelse af et enkelt Afsnit. Saadanne Enkeltundersøgelser vil uden Tvivl være ønskelige, naar den teoretiske Behandling af de i nærværende Arbejde fundne Resultater er bragt til en foreløbig Afslutning.

3. Foreløbige Forsøg.

Konstruktionen af de til Undersøgelserne anvendte Forsøgsgnistbaner eller Gnistmikrometre (g_1 og g_2 i Fig. 2) fremgaar af Fig. 8. De egentlige Gnistelektroder var i Almindelighed Kugler med en Diameter paa 10 mm og anbragte paa cylindriske Forlængelsesstykker (se Fig. 24 *S*). Disse er forsynede med Huller og Opslidsninger paa en saadan Maade, at de passer stramt ind paa Akserne af de

viste Mikrometre. Tilledningen foregaar dels gennem Mikrometrenes Stel, dels gennem de viste Fjedre, der danner Kontakt direkte med Gnistelektroderne. Gnistmikrometrets to Halvdele er anbragt paa et Ebonitstykke, der atter er fastgjort til en Træplade. Ledningernes og Shuntmodstan-

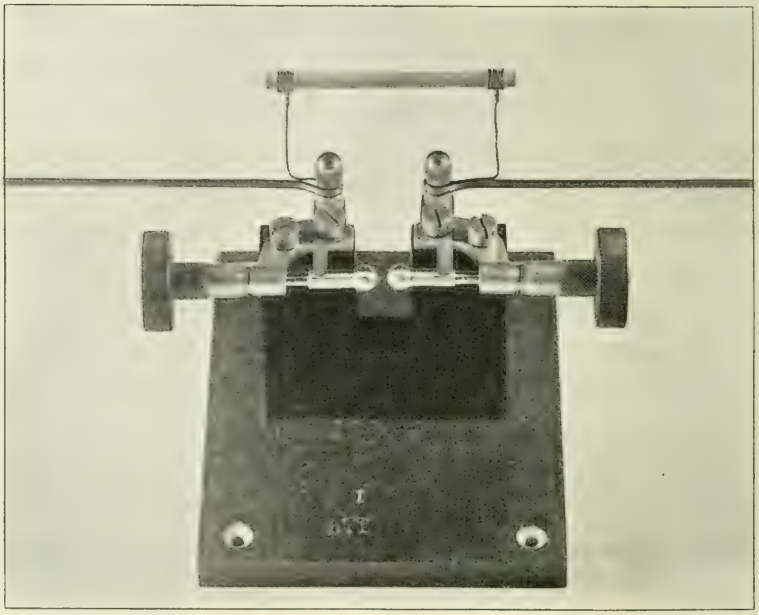


Fig. 8. Gnistmikrometer.

denes Tilknytning til Gnistmikrometret fremgaar klart af Fig. 8.

Gnistlængden kan bestemmes ved Aflæsning paa Mikrometrene, idet Nulstillingen — Berøring mellem de to Gnistelektroder — enten fastlægges ad elektrisk Vej ved Hjælp af et Element og en Telefon eller et Galvanometer, eller ved Hjælp af et svagt forstørrende Mikroskop med Okularmikrometer. I sidste Tilfælde føres Elektroderne ikke helt sammen til Berøring, men kun til en Afstand af f. Eks.

0,01 mm. Vi har i Almindelighed anvendt den sidste Fremgangsmaade, der dels er den bekvemmeste, dels undgaar de Fejlkilder, der kan opstaa ved Elektrodernes Berøring og ved Maalestrømmens Gennemgang.

Med den i Fig. 2 viste Opstilling, hvor Gnistmikrometrene g_1 og g_2 var af den i Fig. 8 viste Konstruktion, blev der anstillet en Række indledende Forsøg, der foretoges paa den Maade, at Gnistlængden i g_1 og g_2 gjordes eens, som Regel begge lig med 0,5 eller 1,0 mm, medens man efter Udladningen paa Pladen P iagttog, hvilken af de to Gnister der var kommen først. Længden af den primære Gnist i G var som Regel $L = 3$ mm.

Gnistelektroderne pudsedes før hver Udladning omhyggelig med et Stykke meget fint Smergelpapir, og der anvendtes dels Elektroder af samme Metal i begge Gnistmikrometre, dels Elektroder af forskellige Metaller. Under alle Forhold syntes det at være fuldstændig tilfældigt, hvilken af de to Gnister der kom først. Kun i forholdsvis faa Tilfælde kom de lige hurtig, saaledes at Skillelinien paa Pladen P laa midt mellem de to Elektroder A_1 og A_2. Ofte var Tidsforskellen saa stor, at der slog en Gnist over nede paa Pladen P, selv om den mindste Afstand mellem A_1 og A_2 var lig med eller lidt større end Gnistlængden l i g_1 og g_2.

I Overensstemmelse med den gængse Opfattelse af Forholdene ved Gnistens Opstaaen laa det nær at sætte denne stærke Variation af Gnistforsinkelsen i Forbindelse med en tilsvarende Variation af Ionisationstilstanden i Gnistrummene g_1 og g_2. Vi søgte derfor, ved Hjælp af den i Fig. 9 viste Opstilling at fjerne alle Ioner i det ene Gnistrum g_1. Men til Trods for, at den E.M.K. af Batteriet B varieredes mellem en Brøkdel Volt og op til 100 Volt ligesom Fortegnet for B skiftedes, saa syntes dog Tilstedeværelsen af Batteriet

ikke at udøve nogen som helst Indflydelse paa Størrelsen af Gnistforsinkelsen i g_1. Snart var g_1 hurtigere end g_2, snart var det omvendte Tilfældet, snart var de lige hurtige, og det paa samme uregelmæssige Maade som før. Paa den anden Side kan det jo ikke ret vel betvivles, at den lille Potentialforskel mellem Kuglerne — i hvert Fald i nogle af Tilfældene — uden at fremkalde Stødionisation maa have fjernet de allerfleste af, ja saa godt som alle de tilfældige Ioner i g_1. Gnistforsinkelser i g_1 burde derfor, ifølge den gængse Teori, som Regel have været større end i g_2. Disse Forsøg lader sig saaledes ikke bringe i Overensstemmelse med denne Teori.

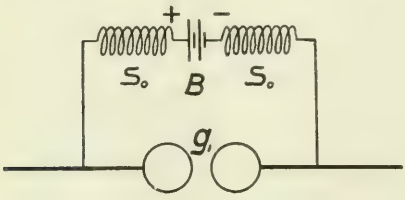


Fig. 9. B Batteri til Afionisering af Gnistrummet g_1. S_0 Selvinduktionsruller til at hindre den elektriske Bølges Udligning over B.

Vi udsatte dernæst Gnistrummet g_2 og de tilhørende Elektroder for en kraftig Bestraaling af ultraviolet Lys fra en Buelampe. Det viste sig da, at Gnisten i g_2 aldrig kom bagefter Gnisten i g_1, men af og til kom de to Gnister lige hurtig. Da Antallet af Ioner i g_2 maa være meget stort, i g_1 meget ringe, maatte man efter den gængse Anskuelse vente, at Gnisten i g_1 altid kom bagefter Gnisten i g_2.

De sidstnævnte Forsøg styrker saaledes heller ikke den nævnte Opfattelse, ifølge hvilken Gnistforsinkelsen for en given Spænding og Gnistlængde kun er afhængig af Gnistrummets Ionisationstilstand. Og alle Forsøg, vi gjorde paa at bringe Overensstemmelse tilveje mellem Forsøgsresultaterne og denne Opfattelse, mislykkedes fuldstændig.

Derimod viste det sig, at Beskaffenheden og Tilstanden

af Gnistelektrodernes Overflader var af afgørende Betydning for Gnistforsinkelsens Størrelse. Vi havde til at begynde med ikke ofret dette Punkt nogen større Opmærksomhed, men som nævnt foran kun sørget for, at Elektroderne forud for hver Udladning pudsedes omhyggelig med meget fint Smergelpapir.

Det viste sig nu, at Grunden til den uregelmæssige Forsinkelse maatte søges i, at det til Afpudsning af Elektroderne benyttede Smergelpapir ikke var fuldstændig rent, men stedvis svagt fedtet. Fortsatte Undersøgelser viste, at Forsinkelserne gennemgaaende blev mindre og samtidig langt mindre variable, naar man anvendte Karborundumpapir i Stedet for Smergelpapir. Er det anvendte Karborundumpapir fuldstændig rent, opnaar man, som vi vil se i næste Afsnit, ganske regelmæssige Forhold. Vi skal hermed gaa over til Omtalen af de ved de egentlige Forsøg fundne Resultater.

4. Gnistforsinkelse ved „ren“ eller „aktiv“ Katode. Den minimale Forsinkelse.

Ved en ren Elektrode forstaas her og i det følgende en Elektrode, der er pudset omhyggelig med fuldstændig rent Karborundumpapir. Det samme Sted paa Karborundumpapiret maa kun anvendes een Gang, og man maa omhyggelig undgaa at røre med Fingrene ved de Dele af Papiret, der senere skal benyttes, ligesom dette med stor Omhyggelighed maa beskyttes mod Forurening med Fedt, Olie eller lignende. Derimod har Karborundumpapirets større eller mindre Finhed ikke saa meget at sige. Vi har almindeligvis benyttet Finheder mellem Nr. 000 og Nr. 40. Det første af disse Numre betegner vi i det følgende som fint, det

sidste som grovt. Pudsningen foregik paa den Maade, at Elektroden sattes op i en lille Drejebænk, der under Pudsningen holdtes i hurtig Rotation af en Elektromotor. Karborundumpapiret førtes med Haanden frem og tilbage over Elektrodens Overflade.

For at give et Indtryk af Forskellen i Overfladens Beskaffenhed paa Messingkugler, pudset henholdsvis med fint

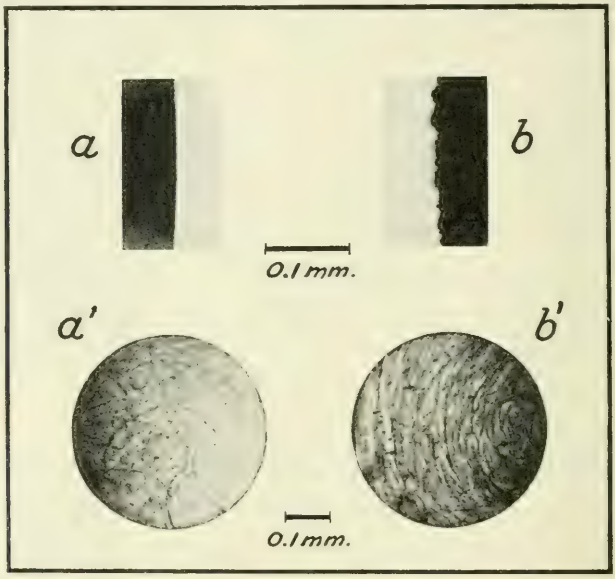


Fig. 10. Mikrofotografier af fint (a, a') og grovt (b, b') pudsede Kugler.

og grovt Papir, er i Fig. 10 vist Gengivelser af Mikrofotografier af saaledes behandlede Kugler, idet a og a' er fra en fint pudset, b og b' fra en grovt pudset Elektrode. Fig. a og b viser forstørrede Gengivelser af Kuglernes Profil og Fig. a' og b' af almindelige Mikrofotografier af smaa Dele af Kuglernes Overflader. Man ser, at der i de to Tilfælde rent geometrisk set er stor Forskel paa Kuglernes Overflader.

Hvor andet ikke udtrykkelig fremhæves, bestaar Elektroderne af 10 mm Messingkugler, og Gnistdannelsen foregaar i atmosfærisk Luft og ved Atmosfæretryk.

Primærgnistens Længde betegnes i det følgende ved L, Længden af den undersøgte Gnist ved l, eventuelt l_2, naar Gnistbanen g_1 ikke er kortsluttet.

Det viser sig nu, at naar Katoden er ren, saa er Forsinkelsen — i hvert Fald indenfor de her undersøgte Grænser — ganske uafhængig af Anodens Tilstand — om den er ren eller snavset — og af Luftens Ionisationstilstand. Til et givet Værdisæt af L og l svarer en ganske bestemt Forsinkelse, og denne Forsinkelse er den mindste, med hvilken en Gnist overhovedet kan dannes, naar L og l har de angivne Værdier. Vi kalder derfor i det følgende denne Forsinkelse τ_{min}.

I Fig. 11 er, for $L = 10$ mm, vist, hvorledes τ_{min} varierer med Længden l af den undersøgte Gnist. Naar l vokser fra Nul til 7 mm, vokser τ_{min} fra Nul til omkring 15×10^{-8} Sek. For l over 7 mm bliver den minimale Forsinkelse saa stor, at den, som omtalt foran, falder udenfor det Maaleomraade, man med den anvendte Maalemetode direkte kan beherske.

Den i Fig. 11 viste Kurve angiver, som nævnt, den minimale Forsinkelse. Blandt det meget store Antal Bestemmelser, der er foretaget[1], giver ikke en eneste en Forsinkelse, der er kendelig mindre end den ved Kurven bestemte Værdi af τ_{min}, og Afvigelserne nedad er aldrig større, end at de kan skyldes den med Maalingernes Udførelse forbundne Unøjagtighed.

Ved Maalingerne paa de fotografiske Plader faar man

[1] Der er ialt foretaget over 3000 Bestemmelser.

ikke direkte bestemt Forsinkelsen, men derimod den af Lichtenberg-Figuren i Ventetiden gennemløbne Vej a. I Fig. 12 er vist sammenhørende Værdier af l og a for $L = 10$ mm, og under Benyttelse af den i Fig. 5 givne Sammenhæng mellem a og t_0 kan man saa uden videre tegne den i Fig. 11 viste (l, τ_{min})-Kurve. Kun paa et enkelt Punkt maa der foretages en Korrektion, nemlig nede for ganske smaa Værdier af l. Her vil nemlig den ikke helt forsvindende Kapacitet, C', mellem de to Kugler, der danner Elektroderne, bevirke en ekstra Forsinkelse. Man kan korrigere for denne paa flere Maader, f. Eks. ved at anvende Kugler med en tilsvarende lille Diameter, eller ved parallelt med Gnistbanen at anbringe en lille Kondensator, hvis Kapacitet ogsaa er C'. Forskellen mellem Forsinkelsen med og uden Kondensator vil da med tilstrækkelig Tilnærmelse være den søgte Korrektion. Den sidstnævnte Metode er anvendt i Fig. 12. Den punkterede Kurve viser de ukorrigerede, den fuldt optrukne de korrigerede Værdier

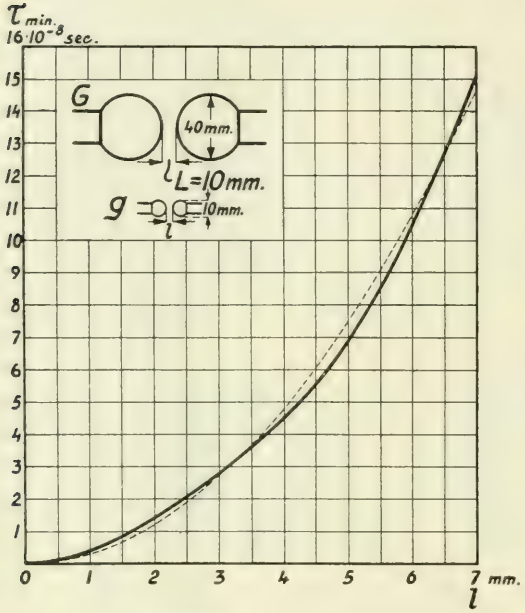


Fig. 11. Forsinkelsen τ_{min}'s Afhængighed af Gnistlængden for ren Katode. Den punkterede Linie fremstiller Parablen $\tau_{min} = c \cdot l^2$. G Primærgnistbane. g Undersøgte Gnistbane.

af a. For Værdier af l, der er større end 1,5 mm, spiller denne Korrektion ingen nævneværdig Rolle.

Særlig Interesse har det Forhold, at Forsinkelsen i det her betragtede Tilfælde, hvor Katoden er ren, er uafhængig af den Tilstand, hvori Anodens Overflade befinder sig. Om denne er ren, pudset med fint eller grovt Karborundumpapir, eller om den er fedtet eller overtrukket med en Oliehinde, eller iltet og anløben efter Passagen af et stort Antal Gnister, det er alt uden Indflydelse paa Forsinkelsen — saalænge Katoden er ren.

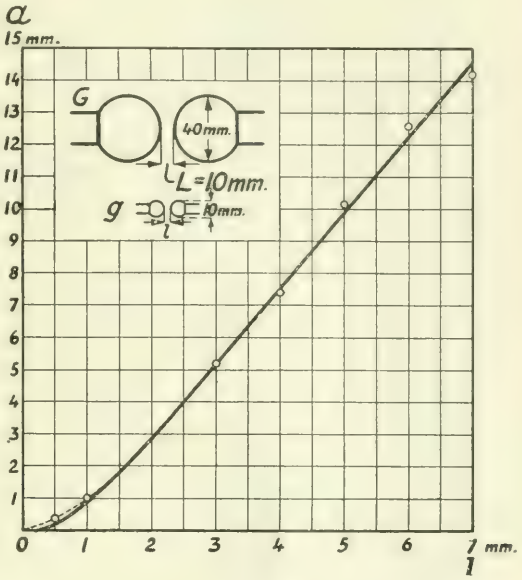


Fig. 12. Forsinkelsen a's Afhængighed af Gnistlængden for ren Katode. G Primærgnistbane. g Undersøgte Gnistbane.

Ganske stik imod den hidtil almindelige Opfattelse er Forsinkelsen ligeledes fuldstændig uafhængig af Luftens Ionisationstilstand. Forsinkelsen er ganske den samme, nemlig lig med t_{min}, hvad enten Gnistrummet og Elektroderne bestraales af Lyset fra en kraftig Buelampe i omkring 20 cm Afstand fra Gnistrummet, eller dette udsættes for Straaling fra et kraftigt Radiumpræparat, anbragt umiddelbart under Gnistbanen, eller endelig naar Gnistrummet, med Udeluk-

kelse af al Straaling, anbringes fuldstændig i Mørke, og tilfældige Ioner fjernes fra det ved Anvendelse af den i Fig. 9 viste Opstilling.

For ren Katode er Forsinkelsen ligeledes uafhængig af Luftens Fugtighedsgrad. Dette er prøvet baade for atmosfærisk Luft og for Brint. Ved disse Forsøg var Gnistbanen indesluttet i den i Fig. 13 viste Glasbeholder, ind i hvilken den anvendte Luft i det ene Tilfælde blev suget gennem to Vadskeflasker med Vand, og i selve Beholderen var der anbragt en Skaal med Vand, medens i det andet Tilfælde Luften blev suget gennem to Vadskeflasker med koncentreret Svovlsyre og derefter gennem et Rør med Fosforpentoxyd, ligesom der var anbragt noget af sidstnævnte Tørremiddel i selve Beholderen. Baade for atmosfærisk Luft og for Brint var Forsinkelsen t_{min} i begge Tilfælde nøjagtig den samme, selv om Tørringsmidlerne havde virket i et Døgn og der-

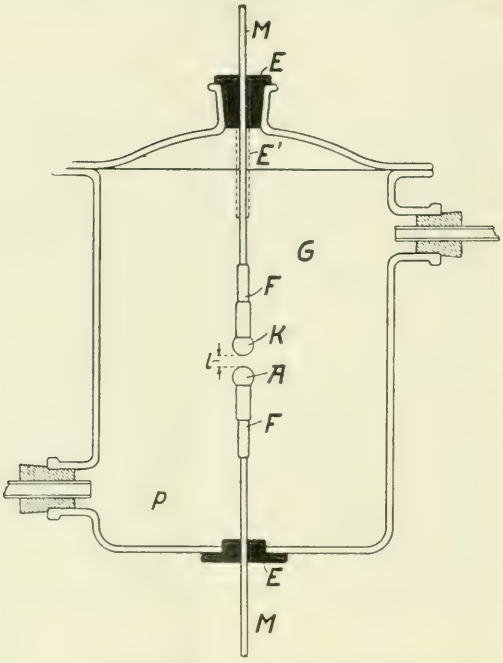


Fig. 13. Glasbeholder til Gnistforsøg. *K* Katode. *A* Anode. *E* Mellemstykker, der kan skrues kortere eller længere ind paa de gennemgaaende Stænger *M*, hvorved Gnistlængden *l* kan varieres.

over. Den af J. J. Thomson[1] og andre særlig for Brintens Vedkommende iagttagne, store Indflydelse af Luftens Fugtighed paa Gnistforsinkelsen maa formentlig hænge sammen med, at den benyttede Katode ikke har været ren i den her benyttede Betydning af dette Ord.

Den minimale Forsinkelse er, indenfor de ved den foreløbige Forsøgsnøjagtighed givne Grænser, ogsaa den samme for Katoder af Bly, Tin, Aluminium, Zink, Kobber, Messing, Jern, Sølv, Guld, Platin, Nikkel, Molybdæn og Wolfram. Det synes heraf at fremgaa, at den minimale Forsinkelse er uafhængig af Katodemetallets Natur.

Fig. 11 viser, at r_{min}, for konstant Længde af Primærgnisten og for smaa Værdier af Sekundærgnistens Længde l, ret nær er proportional med 2den Potens af dennes Længde, altsaa

$$r_{min} = c \cdot l^2, \tag{5}$$

gældende for smaa Værdier af l.

Ogsaa andre Maalingsrækker bekræfter den omtrentlige Rigtighed af (5). Det skal dog straks fremhæves, at da man ifølge Formel (2) har, at $r_{min} \rightarrow \infty$ samtidig med, at $l \rightarrow \frac{4}{3}L$, saa kan (5) kun være en Tilnærmelsesformel, der endda kun kan benyttes for saadanne Værdier af l, der er mindre end L.

5. Den minimale Forsinkelses Afhængighed af Lufttrykket. (Forsinkelsen i andre Luftarter.)

Der er desuden foretaget en Række Maalinger af den minimale Forsinkelses Afhængighed af Lufttrykket, p, i det undersogte Gnistrum, idet den minimale Forsinkelse, som vist i det foregaaende, altid fremkommer, naar Katoden er

[1] J. J. Thomson: Phil. Mag. (5), Vol. 36, p. 318—327. 1893.

ren. Nogle af Resultaterne fra disse Forsøg er fremstillet i Fig. 14—16. Forsøgene er foretaget i Luftarterne: atmosfærisk Luft, Ilt, Brint og Kulsyre og for forskellige Længder af Primærgnist L og Maalegnist l. Lufttrykket har i nogle af Forsøgene varieret fra 0,1 til 5000 mm Hg.

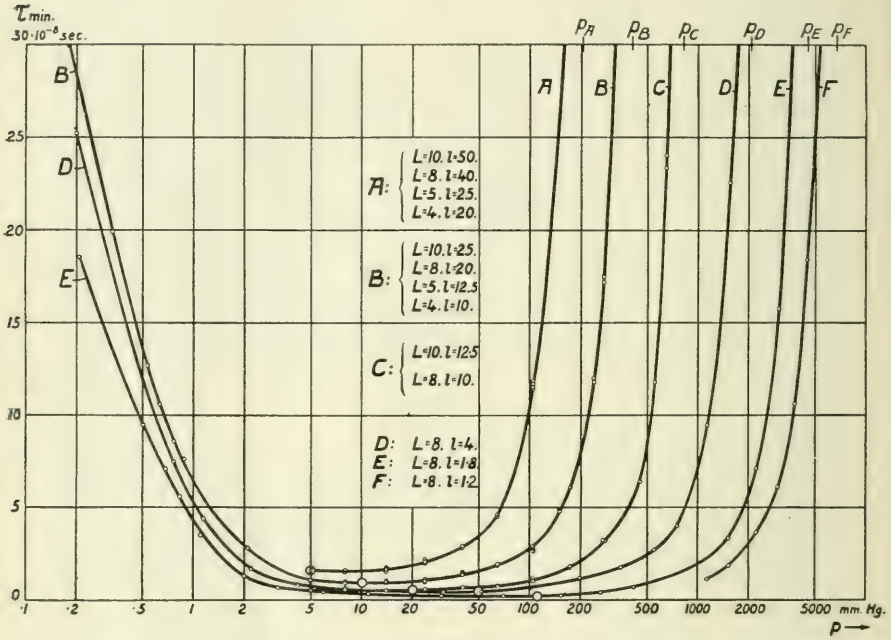


Fig. 14. Forsinkelsens Afhængighed af Lufttrykket for atmosfærisk Luft. De Punkter, for hvilke τ_{min} er Minimum, er markeret ved Cirkler.

For Tryk, der er lig med eller mindre end Atmosfæretryk, er Forsøgene udførte ved Hjælp af det i Fig. 13 viste Glasapparat, medens der for højere Tryk er anvendt det i Fig. 17 skitserede Apparat.

I Fig. 14 og 16 er som Abscisse afsat Logaritmen af Lufttrykket, i Fig. 15 selve Lufttrykket p, medens Forsinkelsen i alle Tilfælde er afsat som Ordinat. For alle de

undersøgte Luftarter og for alle Værdier af Forholdet $\frac{L}{l}$ — altsaa for alle Feltintensiteter — er Forløbet af $(p, \tau_{\min})$-Kurverne i Hovedsagen det samme.

I Fig. 14 og 15 er foroven markeret de Værdier, P, af Lufttrykket i Maalegnistrummet, for hvilke

$$P \cdot l = 760 \cdot \frac{4}{3} \cdot L,$$

eller

$$P = \frac{4}{3} \cdot 760 \cdot \frac{L}{l} = 1013 \cdot \frac{L}{l}. \qquad (6)$$

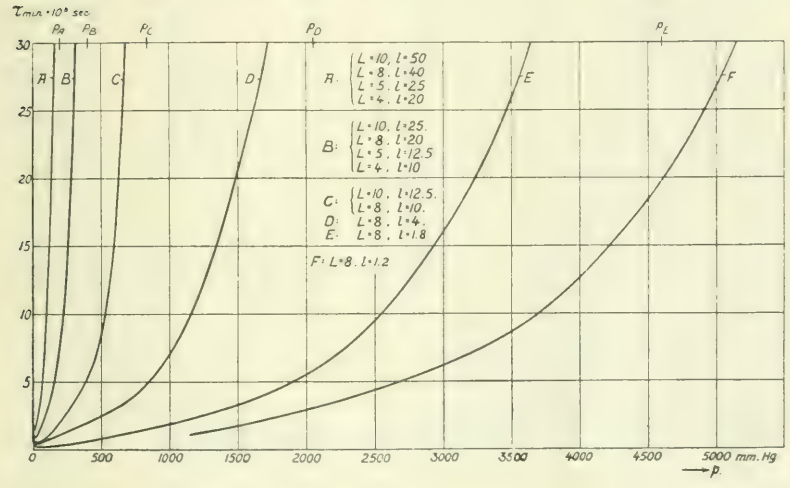


Fig. 15. Forsinkelsens Afhængighed af Lufttrykket for atmosfærisk Luft. Selve de ved Forsøg bestemte Punkter er ikke indtegnede. Figuren har kun til Hensigt at give et Overblik over $(p, \tau_{\min})$-Kurvernes almindelige Forløb.

Det saaledes bestemte Tryk ligger i Nærheden af det højeste, ved hvilket der overhovedet under de givne Forhold kan opstaa en Gnist i det undersøgte Gnistrum. Man maa derfor antage, at den minimale Forsinkelse her antager forholdsvis meget store Værdier, eller udtrykt paa anden Maade, at $\tau_{\min} \to \infty$, naar $p \to P$. Denne Relation synes at være tilfredsstillet i alle de undersøgte Tilfælde.

Fælles for alle (p, τ_{min})-Kurver er, at τ_{min} ved højere Tryk aftager stærkt med aftagende Lufttryk og derefter mindre og mindre stærkt indtil Forsinkelsen for et vist Tryk, p', der synes at ligge omkring

$$p' = 25 \frac{L}{l} \text{ mm Hg.,} \qquad (6)$$

antager sin absolut mindste Værdi, $\tau_{min\,min}$. Aftager Trykket

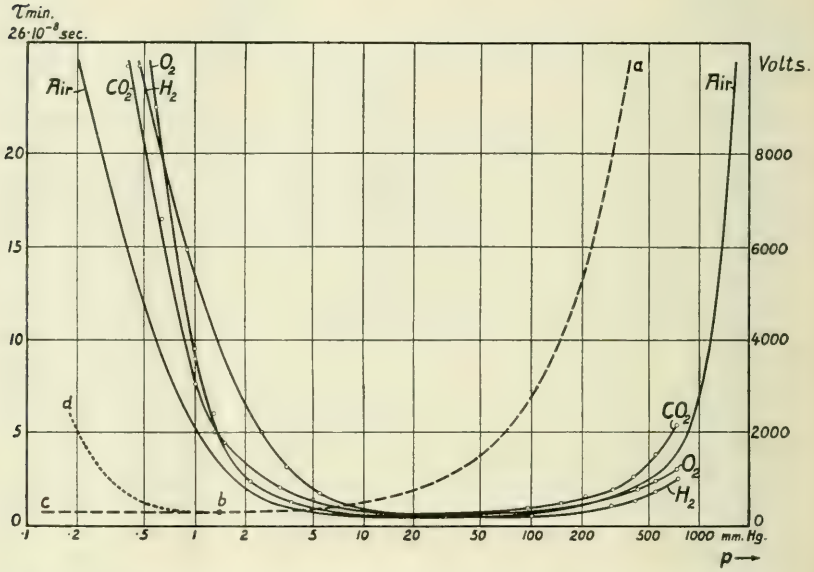


Fig. 16. Forsinkelsens Afhængighed af Lufttrykket for atmosfærisk Luft, Brint, Ilt og Kulsyre. Den punkterede Linie, hvortil som Ordinater svarer de paa højre Side angivne Spændinger, angiver Gnistspændingen som Funktion af Lufttrykket for atmosfærisk Luft. $L = 8$ mm, $l = 4$ mm.

yderligere ned under en Værdi, der ved de hidtil udførte Forsøg ligger i Nærheden af 2 mm Hg., saa stiger Forsinkelsen meget stærkt, indtil den mellem 0,1 og 0,2 mm Hg. antager saa store Værdier, at de ligger udenfor Maaleomraadet.

I Fig. 14 er ved Cirkler markeret de Punkter, i hvilke

τ_{min} skønnes at være Minimum, og i efterfølgende Tabel er angivet de tilsvarende Værdier af p' og $\tau_{min\,min}$. Disse Værdier er dog kun at betragte som foreløbig orienterende.

Tabel 1. Minimumsværdier af den minimale Forsinkelse.

Kurve	*A*	*B*	*C*	*D*	*E*
$\frac{L}{l}$	5	2,5	1,25	0,5	0,225
p' (mm Hg.)	5	10	20	50	111
$p' \cdot \frac{L}{l}$	25	25	25	25	25
$10^8 \cdot \tau_{min\,min}$ (Sek.)	1,6	0,9	0,6	0,4	0,2

Parallelt med det ejendommelige Forløb af (p, τ_{min})-Kurverne gaar en tilsvarende, udpræget Forandring i Gnistens Udseende. Til Anskueliggørelse heraf er der paa Fig. 18 (Pl. I) og 19 (Pl. II) i Rækkerne mærket *S* vist en Serie Fotografier af saadanne Gnister optagne ved forskellige Tryk i den i Fig. 13 viste Beholder. Primærgnistens Længde var $L = 5$ mm, mindste Elektrodeafstand (»Gnistlængden«) i de fotograferede Gnister 6 mm (Elektrodekuglernes Diameter 10 mm). Optagelsen blev iøvrigt foretaget under Anvendelse af den i Fig. 2 viste Opstilling, idet Beholderen i Fig. 13 var indskudt i Stedet for g_2, medens g_1 var kortsluttet. Tallene under Billederne angiver Lufttrykket i mm Hg. Ved Tryk fra 6 mm Hg. og nedad var Lysintensiteten saa ringe, at en enkelt Gnist ikke gav et tilstrækkelig kraftigt Billede; der er derfor i disse Tilfælde taget flere Gnistoptagelser paa samme Plade, og Tallene i Parentes angiver Antallet af Gnister.

Fig. 18 (Pl. I) og 19 (Pl. II) viser, at ved Atmosfæretryk er Gnisten ganske tynd og skarp og følger den korteste

Vej mellem de to Elektroder. Med aftagende Tryk bliver Gnisten tykkere og blødere, men følger endnu ved 100 mm Hg. den korteste Linie mellem Elektroderne. Ved 52 mm Hg. begynder dette ikke at være Tilfældet længere; der er her noget skævt og geometrisk lidet vel defineret over Gnisten. Denne Tendens udvikler sig mere og mere, efterhaanden som Trykket aftager. Ved $p = 14{,}8$ er det meget tydeligt, at Gnisten ikke længere har nogen Tendens til at følge den korteste Vej mellem Elektroderne, ligesom dens »Rumfang« er blevet forholdsvis meget stort. Ved endnu lavere Tryk er det ganske tydeligt, at Gnisten fortrinsvis søger længere Veje, og desto længere, jo lavere Trykket er. Denne længere Vej fremkommer paa den Maade, at Gnistens Udgangspunkt paa Katoden, efterhaanden som Lufttrykket aftager, rykker længere og længere bort fra Anoden. Dette er meget tydeligt for 6 og 4 mm's Tryk. Ved 2,5, 1,5 og 0,9 mm's Tryk ligger Udgangspunktet paa Katoden saa langt borte fra selve Gnistbanen, at det ikke er kommet med paa Fotografiet; det samme er Tilfældet med de to paa Fig. 19 (Pl. II) viste Fotografier svarende til Trykkene 0,6 og 0,31 mm Hg. For direkte at vise dette er der ved Forsøget under 0,85 mm Tryk skudt et Ebonitrør over den øverste Del af Katoden (E' i Fig. 13) og det tilsvarende Billede er taget i mindre Maalestok, saaledes at baade selve Gnistbanen og Ebonit-

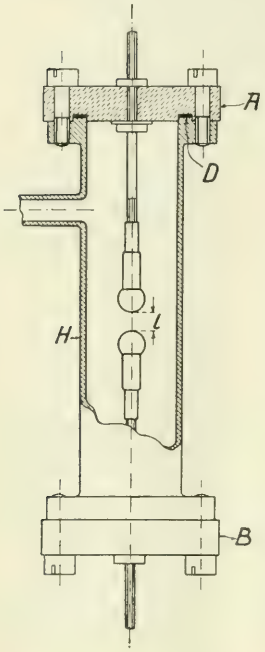


Fig. 17. Gnistbeholder for højere Tryk. *H* Messingrør. *A* og *B* Ebonitplader. *D* Gummiring til Tætning.

rørets nederste Ende er kommen med paa Billedet. Det fremgaar af dette, at den kraftigste Del af Lyset fra Katoden udgaar fra Messingstangen lige under Ebonitrøret, saa langt borte fra Anoden som overhovedet muligt. Ved de lavere Tryk fyldtes hele Beholderen af Lys. Karakteristisk er det, at der selv ved det laveste af de undersøgte Tryk udgaar et forholdsvis kraftigt Lys fra Anodekuglens nærmeste Omgivelser.

Det ligger nær at sammenligne disse Forhold, hvor Gnistbanen pludselig udsættes for en høj Spænding, med de Forhold, der, for samme Elektrodeafstand og samme Tryk, gør sig gældende, naar Spændingen forholdsvis langsomt vokser op til Gennemslagsværdien.

Paa Fig. 18 (Pl. I) og 19 (Pl. II) er der derfor i de med *P* betegnede Rækker vist en Serie Billeder, der er tagne under de sidstnævnte Forhold. Den undersøgte Gnistbane var her indskudt direkte i Serie med Elektrisermaskinen. Tallene under Billederne angiver, ligesom i Rækken *S*, Lufttrykket i mm Hg., medens Tallene i Parentes angiver det Antal Sekunder, Spændingen har været holdt paa. Selve Udladningen er som Regel intermitterende.

En Sammenligning mellem *P* og *S* Rækkerne viser, at der er en meget stor Forskel paa Udladningens Karakter i de to Tilfælde. *P* Rækken er, ihvert Fald ned til Tryk paa omkring 0,3 mm Hg., karakteriseret ved det stærkt udviklede og meget kraftige Katodelys. Man faar et umiddelbart Indtryk af, at selve Udladningen i de to Tilfælde foregaar paa ret forskellige Maader. Vi kommer i II. Del af denne Afhandling nærmere ind paa dette Forhold.

Det ligger ligeledes nær at sammenligne den i Fig. 16 viste (p, τ_{min})-Kurve for atmosfærisk Luft med den til den samme Elektrodeafstand svarende (p, V)-Kurve, hvor V

betegner Gnistspændingen. En saadan Sammenligning er foretaget i Fig. 16, hvor (p, V)-Kurven er mærket abc, medens Kurvestykket bd angiver det Forløb, (p, V)-Kurven vilde have faaet, hvis Elektroderne havde været plane og parallelle, og hvis Gnisten var bleven tvungen til at søge over ad den korteste Vej mellem disse. Man ser, at (p, τ_{min})-Kurven og (p, V)-Kurven i Hovedsagen har samme almindelige Forløb for høje Lufttryk og ned til Minimumsværdierne. Men den Værdi af p, for hvilken V er Minimum, er meget lavere end den, for hvilken τ_{min} har sin mindste Værdi.

For Tryk under Minimumspunktet er Forløbet af de to Kurver derimod ganske forskelligt. (p, V)-Kurven holder sig — som bekendt — under de her foreliggende Forhold nede paa den lave Minimumsværdi, som antydet ved Liniestykket bc. (p, τ_{min})-Kurven bøjer derimod for disse lave Tryk meget stærkt i Vejret, saaledes at τ_{min} her meget snart antager saa store Værdier, at de ikke kan maales ved Hjælp af den benyttede Opstilling.

Foruden af Luftartens Natur og af Trykket afhænger Forsinkelsen, som det bl. a. fremgaar af Fig. 14, i første Linie af Forholdet $f = \frac{L}{l}$, altsaa af den elektriske Feltintensitet. Efter de hidtidige Erfaringer gælder som almindelig Regel, at for en bestemt Luftart og for et givet Tryk er Forsinkelsen desto mindre, jo højere Feltintensiteten er.

De anstillede Forsøg tyder ligeledes paa, at Forsinkelsen i Hovedsagen kun afhænger af Forholdet mellem Gnistlængderne L og l, men derimod ikke ret meget af disses absolute Længder. Det er muligt, ja vel endog sandsynligt, at en nærmere Undersøgelse med den i Afsnit 2 omtalte, noget forbedrede Forsøgsteknik vil vise, at ogsaa de absolute Gnistlængder har nogen Indflydelse paa Forsinkelsen, og at denne navnlig vokser med Gnistlængderne; men denne

Forskel er i hvert Fald for de her behandlede Forhold relativ ringe. I Fig. 14 og 15 svarer de tegnede Kurver til de nedenfor angivne Værdier af Forholdet f.

Kurve	A	B	C	D	E	F
$f = \frac{L}{l}$	0,2	0,4	0,8	2	4,44	6,67

De absolute Værdier af L og l er angivet paa selve Tegningerne og varierer, navnlig for Kurverne A's og B's Vedkommende, indenfor vide Grænser. En Del af Forsøgsresultaterne er markeret paa Fig. 14, men langtfra alle, idet Punkterne flere Steder vilde falde saa tæt, at det ikke vilde være muligt at holde dem ude fra hverandre. I intet Tilfælde fandtes der Afvigelser, der med fuldkommen Sikkerhed godtgjorde, at ogsaa den absolute Værdi af Gnistlængderne spillede nogen større Rolle. Dog tyder det foreliggende Materiale nærmest paa, at Forsinkelsen vokser med Gnistlængden.

I Fig. 16 er tillige vist nogle (p, τ_{min})-Kurver for Brint, Ilt og Kulsyre. Ved højere Tryk synes Forsinkelsen at aftage i Rækkefølgen Kulsyre, atmosfærisk Luft, Ilt, Brint. Ved lavere Tryk synes Forholdene at stille sig noget anderledes. Iøvrigt synes det almindelige Udseende af (p, τ_{min})-Kurverne for alle de undersøgte Luftarter at være det samme. De til Undersøgelsen anvendte Luftarter var ikke fuldstændig rene, men indeholdt nogle faa Procent af fremmede Luftarter.

For lave Tryk, hvor Gnistudladningen ikke følger den korteste Vej, er der ved de foreliggende Forsøg et Par Fejlkilder, der maaske har nogen Indflydelse paa Forløbet af (p, τ_{min})-Kurven til venstre for Minimumspunktet. Der optræder nemlig her Ladninger paa Glasbeholderens Vægge; man maa derfor lade hengaa nogen Tid mellem de enkelte

Maalinger. Men selv i saa Fald er det ikke sikkert, at Fejlen elimineres fuldstændig. Endelig har Elektroderne ikke været saa rene over hele deres Længde, som det maaske var onskeligt. Det hovedsagelige Forløb af (p, τ_{min})-Kurverne vil dog ikke ændres herved, hvorfor en nærmere Undersøgelse af disse Forhold opsættes til en senere Lejlighed.

6. Gnistforsinkelse ved urene Elektroder.

Naar Katoden ikke er ren — Ordet ren taget i den i Afsnit 4 angivne Betydning — stiller Forholdene sig ganske anderledes. Gnistforsinkelsen er da, i Modsætning til Forholdene ved ren Katode, baade afhængig af Beskaffenheden og Tilstanden af Anodens Overflade og af Ionisationstilstanden i Gnistrummet. Forsinkelsen har dog i dette Tilfælde ikke nogen aldeles bestemt Værdi, men kan variere fra den for ren Katode gældende Værdi τ_{min} og op til en ved de givne Forsøgsbetingelser bestemt Maksimalværdi, der ofte er mange Gange større end τ_{min}. Som oftest ligger Forsinkelsen i Nærheden af den maksimale Værdi.

Til Belysning af disse Forhold anføres nogle Forsøg over Gnistforsinkelse foretaget med urene Elektroder, Forsøg der ogsaa i nogen Grad kaster Lys over de i Afsnit 4 behandlede Forhold.

A. Forurening af Gnistelektroderne med en Blanding af Benzin og Olie.

De første Forsøg udførtes med Benzin, der blev købt som kemisk ren, og den anvendte Olie var lysegul, tyndtflydende Urmagerolie. Forureningen blev foretaget ved, at

de i Forvejen »rene« Kugler blev fugtet med een eller flere Draaber af Blandingen ved Hjælp af en Pipette, og derefter fik Lov til at staa ca. 10 Min., inden Forsøget udførtes, for at Benzinen kunde fordampe. Der anvendtes følgende tre Blandingsforhold:

Nr. 1. Ren Benzin.
Nr. 2. 5 Draaber Olie blandet med 10 cm^3 Benzin (ca. 0,9 Volumenprocent Olie).
Nr. 3. 25 Draaber Olie blandet med 10 cm^3 Benzin (ca. 4,5 Volumenprocent Olie).

Ved Fugtning af Katoden med disse Blandinger af Benzin og Olie fandtes følgende:

$L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm; Anoden urørt, men paa Plads vis à vis Katoden.
Den minimale Forsinkelse $\tau_{min} = 0{,}35 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 1 Draabe af Nr. 1
τ = ca. $2{,}5 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 1 Draabe af Nr. 2
$\tau = 4{,}6$ à $6{,}3 \times 10^{-8}$ Sekund
Katoden fugtet med 1 Draabe af Nr. 3
$\tau = 11$ à 18×10^{-8} Sekund.

Der fremkommer altsaa en meget betydelig Ekstraforsinkelse ved Forureningen, men det viste sig, at denne Ekstraforsinkelse kræver nogen Tid til at naa sin fulde Værdi (fra 20 Min. til 1 Time) og tillige, at Anoden var paa Plads under Fugtningsprocessen. Grunden hertil er, som vi senere skal se, at selv et yderst ringe Olie- eller Fedtlag paa Anoden virker stærkt forsinkende, naar Katoden i Forvejen er fedtet. Et saadant tyndt Olielag overføres nemlig paa Anoden ved Fortætning af

de ved Fordampning af Katodens Benzinlag dannede Dampe.

Er Anoden ganske ren, altsaa f. Eks. afpudset og bragt paa Plads umiddelbart før Forsøget udføres, saa bliver Forsinkelsen langt mindre end angivet ovenfor, men dog betydelig større end τ_{min}.

Forsøgene er meget vanskelige at udføre med Benzin, da dennes Dampe, som vist, ved Fortætning paa Elektroderne giver virksomme Olie- eller Fedtlag.

Vi gik derfor over til Fugtning af Elektroderne med en Blanding af Æther og Olie.

B. Fugtning af Elektroderne med en Blanding af Æther og Olie.

Ætheren blev købt som ren Æther, og Olien var den samme, som anvendtes ovenfor. Der anvendtes følgende to Blandingsforhold:

Nr. 4. 1 Draabe Olie i 5 cm^3 Æther (0,36 Volumenprocent Olie).

Nr. 5. 10 Draaber Olie i 5 cm^3 Æther (3,6 Volumenprocent Olie).

Det viste sig, at ren Æther ikke giver nogen Ekstraforsinkelse, hverken paa Katoden eller Anoden[1].

I Overensstemmelse hermed viste det sig tillige, at Forsinkelsen hidrørende fra Fugtning af Katoden var uafhængig af, om Anoden var i Nærheden eller ej under Fedtningen.

[1] Ætheren maa altsaa efter dette betragtes som et til disse Forsøg tilstrækkelig rent Opløsningsmiddel.

a. Fugtning alene af Katoden (Anoden ren).

Man fandt her følgende:

$L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm, $\tau_{min} = 0{,}35 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 1 Draabe af Nr. 4
$\tau = 0{,}9 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 1 Draabe af Nr. 5
$\tau = 2{,}8 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 3 Draaber af Nr. 5
$\tau = 2{,}8 \times 10^{-8}$ Sekund.

$L = 5$ mm, $l = 1{,}0$ mm, $\tau_{min} = 1{,}4 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 3 Draaber af Nr. 5
$\tau =$ ca. $4{,}6 \times 10^{-8}$ Sekund.

$L = 5$ mm, $l = 2{,}0$ mm, $\tau_{min} = 4{,}5 \times 10^{-8}$ Sekund.
Katoden fugtet med 3 Draaber af Nr. 5
$\tau = 11{,}0 - 16{,}5 \times 10^{-8}$ Sekund.

Ved ovenstaaende Forsøg varede det ligeledes nogen Tid, inden Ekstraforsinkelsen naaede sin fulde Størrelse (10—20 Min.), men derefter holder den sig ogsaa konstant, naar blot Anoden er ren. Saaledes viste Billeder, tagne indtil 2 Døgn efter Fugtningen, ingen Forandring i Forsinkelsens Størrelse.

Som Eksempel paa, hvor stor Rolle Anodens Renhed spiller, kan anføres følgende: Ved et enkelt Forsøg med fugtet Katode og ren Anode holdt Forsinkelsen sig konstant paa $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. indtil 1 Time efter Fugtningen; efter atter 1 Times Forløb var Forsinkelsen steget til $5{,}4 \times 10^{-8}$ Sek. og efter endnu $^1/_2$ Times Forløb til $11{,}0 \times 10^{-8}$ Sek., for derpaa atter at synke til $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek., da Anoden blev pudset af.

Det viser sig saaledes, at Forurening af Anoden alene giver ingen Ekstraforsinkelse, men naar Katoden i Forvejen er uren, forøges Ekstraforsinkelsen betydeligt ved selv en ganske overor-

dentlig ringe Forurening af Anoden. Af Resultaterne ovenfor for $l = 0{,}5$ mm følger endvidere, at Forsinkelsen indenfor visse Grænser er uafhængig af Katodens Fedtningsgrad.

b. Fugtning af Anoden alene (Katoden ren).

Man fandt, som ovenfor angivet, ingen Ekstraforsinkelse af nogen Art. Dette blev provet flere Gange, dels ved at fugte Anoden alene og holde Katoden ren, dels ved først at frembringe en meget stor Forsinkelse ved at fugte baade Katode og Anode og derpaa, efter at have konstateret denne store Forsinkelse, atter pudse Katoden af, hvorefter kun den minimale Forsinkelse blev tilbage.

c. Forurening af begge Elektroder.

Katoden blev fugtet med 1 eller oftere 3 Draaber Nr. 5 og gav for $L = 5$ mm og $l = 0{,}5$ mm den sædvanlige Forsinkelse, $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek., derefter blev Anoden fugtet paa forskellig Maade, enten med ren Benzin eller med fra 1 Draabe Nr. 4 til 3 Draaber Nr. 5. og Forsinkelsen steg da i alle Tilfælde til ca. $16{,}5 \times 10^{-8}$ Sek. for atter at synke til $2{,}8 \times 10^{-8}$ Sek. efter Afpudsning af Anoden eller til den minimale Forsinkelse $0{,}35 \times 10^{-8}$ Sek. efter Afpudsning af Katoden. Den endelige Værdi af Ekstraforsinkelsen hidrørende fra en uren Anode holder sig konstant i Tidens Løb (konstateret for indtil 1 Døgn), men det varer nogen Tid, inden den naar op til sin fulde Værdi (fra 20 til 40 Min.), uden at det dog har været muligt at konstatere nogen Regelmæssighed her. Dog synes det, som om en meget ringe Forurening af Anoden (1 Draabe Nr. 4) er længere Tid om at gøre sig gældende end en kraftigere Fedtning.

Af ovenstaaende Forsøg fremgaar endvidere, at Ekstraforsinkelsen, hidrørende fra Anodeforurening, indenfor meget

vide Grænser er uafhængig af Anodens Forureningsgrad, idet den fremkommer med sin fulde Værdi allerede ved meget ringe Fedtning af Anoden og derpaa holder sig konstant, selv naar denne Forurening foroges meget betydeligt.

Derimod antager Anodeforsinkelsen ikke sin fulde Værdi, medmindre Katoden er fedtet tilstrækkeligt til at give den fulde Katodeforsinkelse $2{,}8\times10^{-8}$ Sek., hvilket fremgaar af følgende Forsøg ($L = 5$ mm, $l = 0{,}5$ mm):

Katoden blev fugtet med 1 Draabe Nr. 4 og gav derved den tidligere angivne Forsinkelse $0{,}9\times10^{-8}$ Sek. Anoden blev derefter fugtet med 1 Draabe Nr. 4, og Forsinkelsen steg da til $1{,}8\times10^{-8}$ Sek. Derefter blev Anodens Fedtning forøget gradvis op til 3 Draaber Nr. 5, men Forsinkelsen holdt sig stadig konstant paa $1{,}8\times10^{-8}$ Sek. for atter at synke til $0{,}9\times10^{-8}$ Sek., da Anoden tilsidst blev afpudset.

Allerede for $L = 5$ mm og $l = 1$ mm er Anodeforsinkelserne saa store, at Billedet udebliver paa den fotografiske Plade. Det kunde blot konstateres, at Forsinkelsen var større end 25×10^{-8} Sek.

Foruden de nævnte Forsøg er der foretaget en Mængde andre, der alle har bekræftet de foran fremdragne Resultater.

Det fremgaar heraf, at medens Forsinkelsen for ren Katode, τ_{min}, i hvert enkelt Tilfælde har en ganske bestemt Værdi, saa er dette ikke Tilfældet med de Forsinkelser, man faar, naar Katoden er uren. Forholdene er her ret indviklede og kan endnu ikke siges at være klarlagte i alle Enkeltheder, hvortil bl. a. ogsaa det Forhold bidrager, at Forsinkelserne, navnlig naar baade Katode og Anode er urene, som Regel er saa store, at de ligger udenfor vort nuværende Maaleomraade.

Vi skal dog ved Hjælp af de skematiske Figurer 20 og 21 give en Oversigt over de opnaaede, kvalitative Resultater.

I Fig. 20 fremstiller Kurve I den minimale Forsinkelse τ_{min}; Kurve II den største Forsinkelse, τ_{II}, der kan opnaas ved Forurening af Katoden, naar Anoden er fuldstændig ren. Kurve III endelig den største Forsinkelse, τ_{III}, der kan opnaas ved Forurening af Anoden, svarende til en bestemt Forureningsgrad af Katoden. Altsaa: for ren Katode er Forsinkelsen altid givet ved Kurve I; for ren Anode ligger den altid mellem Kurverne I og II; naar Katodens Forureningsgrad ikke overstiger en bestemt Værdi, ligger Forsinkelsen altid mellem III og I. Det fremgaar af Figuren, at Forholdet τ_{III}/τ_{min} navnlig for smaa Værdier af Gnistlængden l antager meget store Værdier, medens Forholdet τ_{II}/τ_{min} ligger omkring 2 til 4.

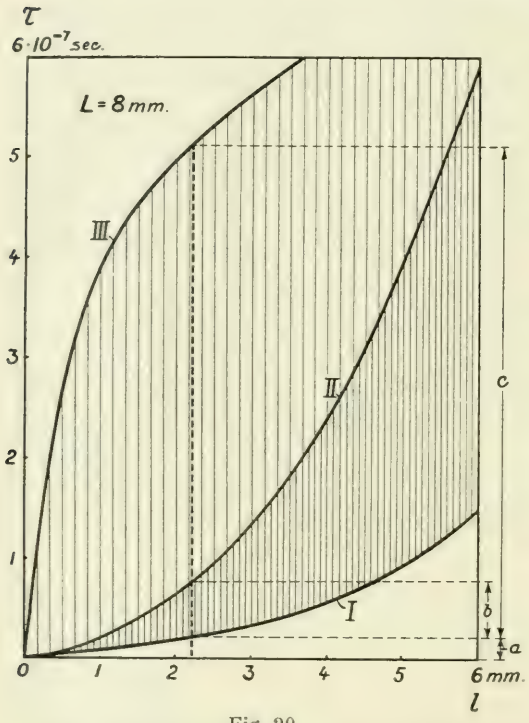


Fig. 20.

Kurve I fremstiller den minimale Forsinkelse τ_{min}, Kurve II fremstiller den maksimale Forsinkelse τ_{II} for fuldkommen ren Anode, Kurve III fremstiller den til en vis Forureningsgrad af Katoden svarende Forsinkelse τ_{III} for uren Anode.

Medens Forløbet af Kurve II uden Tvivl i det store og

hele er rigtigt, stiller Sagen sig langt mere tvivlsomt med Hensyn til Kurve III, i Særdeleshed for meget smaa Værdier af l. Med nogenlunde kraftig forurenet Katode er det, selv for meget smaa Værdier af l, aldrig lykkedes at forurene Anoden i saa ringe Grad, at τ_{III} antog en forholdsvis lille Værdi. Naar Anoden ikke var fuldstændig ren, fik man altid Værdier af τ_{III}, der var mindst 2×10^{-7} Sek. Kurven synes dog i Hovedsagen at have det angivne Forløb, idet man med Maalegnistbanen anbragt i Transformatorolie og med $l=0{,}07$ mm, og $L=5$ mm fik en Forsinkelse paa ca. 5×10^{-8} Sek. Forsinkelsen synes saaledes i alle Tilfælde at gaa ned til Nul samtidig med Gnistlængden.

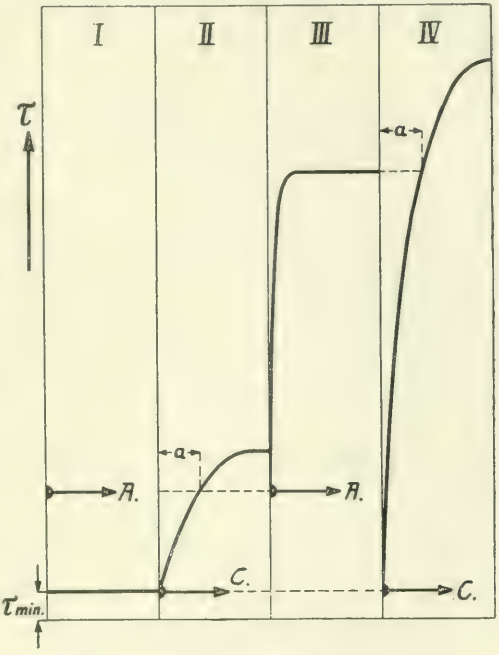


Fig. 21.

Skematisk Fremstilling af Forsinkelsens Afhængighed af Elektrodernes Forurening. De med A og C mærkede Pile angiver voksende Forureningsgrad af henholdsvis Anode og Katode; i det halvcirkelformede Udgangspunkt er vedkommende Elektrode ganske ren. I. Katoden ren; II. Anoden ren; III. Katodeforurening konstant $= a$. IV. Anodeforurening konstant.

Fig. 21 giver en skematisk Fremstilling af Elektrodeforureningernes Indflydelse paa Gnistforsinkelsen. Med Hensyn til Betydningen af de anvendte Betegnelser henvises til Figurteksten. Figuren

giver kun en kvalitativ Fremstilling af Forholdene, og det maa stadig erindres, at de i Afsnittene II—IV givne Kurver fremstiller Maksimumsværdier for Forsinkelserne under de angivne Betingelser. Under særlige Forhold, f. Eks. ved stærk Ionisation, kan Forsinkelsen i alle Tilfælde, som vi straks skal se, bringes ned, undertiden til Værdien r_{min}, men aldrig derunder.

C. Ionisationens Indflydelse ved urene Elektroder.

a. Ionisering med et Radiumpræparat anbragt umiddelbart under Gnistbanen.

Den minimale Forsinkelse forandres, som nævnt, ikke ved Ionisering. Derimod formindskes den af Forureningen fremkaldte Forsinkelse, saaledes som det fremgaar af nedenfor eksempelvis nævnte Forsøg:

$L = 5$ mm.

$l = 0{,}5$ mm. Anode ren. Katode uren. Forsinkelsen formindskes fra

$2{,}8\times10^{-8}$ Sek. til $1{,}8\times10^{-8}$ Sek.

$l = 2{,}0$ mm. Anode ren. Katode uren. Forsinkelsen formindskes fra

$13{,}5\times10^{-8}$ Sek. til $6{,}3\times10^{-8}$ Sek.

$l = 0.5$ mm. Baade Katode og Anode urene. Forsinkelsen formindskes fra

$13{,}5\times10^{-8}$ Sek. til $2{,}5\times10^{-8}$ Sek.

og forøges atter til $13{,}5\times10^{-8}$ Sek. efter Ioniseringens Ophør.

Ovenstaaende viser, at særlig de store Anodeforsinkelser formindskes ved Ionisering, idet Forsinkelsen er formindsket til ned under den til ren Anode svarende Katodeforsinkelse for ikke-ioniseret Gnistbane.

b. Ionisering ved Lyset fra en Buelampe anbragt i en Afstand af ca. 200 mm fra Gnistbanen.

Forsøgene blev her foretaget med $L = 5{,}0$ mm og $l = 2{,}0$ mm. Den minimale Forsinkelse forandres, som nævnt, heller ikke i dette Tilfælde, medens Forsinkelse paa Grund af Forurening af Katode og Anode formindskes i omtrent samme Forhold som ovenfor omtalt ved Ionisering med Radium.

7. Elektrodernes Renhed eller Aktivitet.

Det foregaaende leder naturlig til Spørgsmaalet: hvorpaa beror Elektrodernes Renhed eller Aktivitet? De foran meddelte Resultater viser, at en Elektrode af Metal — uafhængig af Metallets Art — altid er »ren« eller »aktiv« d. v. s. den giver, anvendt som Katode kun den minimale Forsinkelse, naar den umiddelbart forud for Gnistdannelsen er afpudset omhyggelig med fuldstændig rent Karborundumpapir. Er en Elektrode derimod overtrukken med en omend kun meget tynd Hinde af Olie, Fedt eller lignende, opforer den sig som »uren« og giver som Regel en Forsinkelse, der er større end den minimale.

Beror denne Forskel paa, at man ved Afpudsningen frembringer nogle ganske rene Fladeelementer paa Elektrodernes Overflader, der ved Forureningen straks dækkes af et tyndt Olie- eller Fedtlag?

Eller beror Forskellen paa, at de skarpe Kanter eller Grater, der — selv ved Anvendelsen af fint Karborundumpapir — uden Tvivl fremkommer ved Afpudsningen, ved Forureningen »sløres« af Olie- eller Fedthinderne?

De to Forklaringsmuligheder er formentlig de mest nærliggende, og vægtige Betragtninger kan anføres til Stotte for hver enkelt af dem. En nærmere Fremstilling heraf

skal opsættes til II. Del af denne Afhandling; vore Bestræbelser her skal derimod gaa ud paa saa vidt muligt eksperimentelt at afgøre, om det er rene Flader eller skarpe Kanter, det kommer an paa.

Den første Maade, hvorpaa vi søgte eksperimentelt at belyse dette Spørgsmaal, var ved Anvendelsen af fint polerede Staal- eller Nikkelkugler. Der blev ved Forsøgene dels anvendt Cyklekugler, dels paa forskellig Maade polerede Staal- og Nikkelkugler. Kuglerne søgtes rensede for Fedt- eller Oliehinder, dels ved Vaskning i rent Vand eller i fortyndet Kaliumhydroxyd, dels ved Vaskning og flere Døgns Henliggen i ren Æter.

Resultaterne af de mange Forsøg var i Hovedsagen følgende:

De blankpolerede Kugler opførte sig i Hovedsagen som karborundumpudsede Kugler, der er forurenet ved Olielag, altsaa som urene. Dog er de blankpolerede Kuglers »Urenhed« ikke fuldt saa stabil, som de med Olie forurenede, karborundumpudsede Kuglers. Forsinkelsen nærmer sig for forstnævntes Vedkommende hyppigere til den minimale end for de sidstnævntes. I Sammenhæng hermed staar, at Ekstraforsinkelsen for de blankpolerede Elektroders Vedkommende langt lettere ophæves ved Bestraaling med ultraviolet Lys, end Tilfældet er ved de olieforurenede Elektroder.

Forsogene med de blankpolerede Kugler tyder saaledes i Retning af, at det er de skarpe Kanter, der er de afgørende; dog kan man ikke helt se bort fra den Mulighed, at der, selv efter den omhyggeligste Rensning, endnu kan findes minimale Lag af Fedt eller lignende paa de polerede Kugler. Imod en saadan Antagelse taler dog i nogen Grad de polerede Elektroders store Sensibilitet overfor Virkningen af ultraviolet Lys.

En anden Indvending, der kan gøres imod Anvendelsen af polerede Kugler i denne Sammenhæng, er, at der paa Grund af Krystalstrukturen altid vil findes Diskontinuiteter i Overfladen af selv den finest polerede Metalkugle. Overfladen er saaledes ikke helt fri for »Kanter«.

Vi har, foranlediget af disse Vanskeligheder og Betænkeligheder, anstillet de nedenfor beskrevne Forsøg med Vædskeelektroder, ved hvilke man i hvert Fald faar en Overflade, der er saa »glat«, som den overhovedet kan skaffes.

Vædskeelektroden var altid Katode og Forsøgene udførtes ved Hjælp af den i Fig. 22 viste Opstilling. Som Vædske anvendtes dels Kviksølv dels fortyndet Svovlsyre. Kviksølvet blev før Brugen renset for Fedt ved gentagne Gange at falde i Form af smaa Draaber gennem et 400 mm højt Lag af en stærk Opløsning af Kaliumhydroxyd og derefter gennem rent Vand. Før Brugen blev Roret R renset omhyggeligt baade udvendig og indvendig for Fedt og lignende. Endelig lod man i nogen Tid forud for hver Forsøgsrække Vædsken (Kviksølv eller fortyndet Svovlsyre) løbe gennem Roret, idet den førtes til ved B og løb over Randen ved C. Eventuelle minimale Fedtrester eller lignende paa Rørranden ved C, der ellers vilde have været i Stand til at forurene Overfladen ved C, fjernes paa

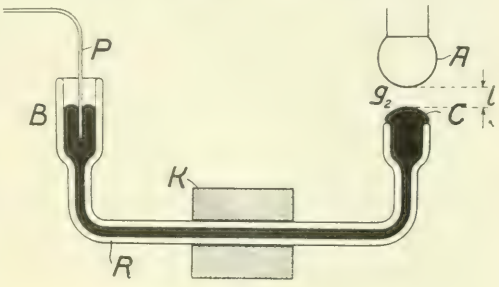


Fig. 22.
Forsøgsopstilling til Vædske-Katode. Figuren viser Forholdene for Kviksølvkatode; ved Anvendelsen af fortyndet Svovlsyre som Katode gik Ledningen P gennem hele Længden af Roret R og næsten op til Vædskeoverfladen ved C. Klemmen K, hvori Roret R er indspændt, kan indstilles mikrometrisk i Højden.

denne Maade. Paa tilsvarende Maade fornyes Overfladen ved C efter hver Gnistudladning, naar ikke det modsatte udtrykkelig fremhæves.

I alle Tilfælde opførte Vædskekatoderne sig paa samme Maade som polerede Staalkugler. Nogle af de opnaaede Resultater er angivne i nedenstaaende Tabel.

Tabel 2.

Længden af Primærgnisten er L og af Maalegnisten l.

Katode	L	l	Anodens Tilstand	τ_{max}
	mm	mm		
Kviksølv	5	2	Ren	$\geq 9\times10^{-8}$ Sek.
	10	2	Ren	$\geq 4\times10^{-8}$ »
	10	2	Uren (Olie)	$\geq 9\times10^{-8}$ »
	10	2	Amalgameret	$\geq 9\times10^{-8}$ »
Messingkugle, ren	10	2	....	$= \tau_{min} =$ ca. $1{,}4\times10^{-8}$ Sek.
Fortyndet Svovlsyre	8	2	Ren	7×10^{-8} Sek.
Messingkugle, ren	8	2	....	$= \tau_{min} =$ ca. $1{,}7\times10^{-8}$ Sek.

De under τ_{max} opførte Forsinkelser er de største Forsinkelser, der maaltes gentagne Gange med omtrent samme Værdi. Men ind imellem kom Forsinkelser, der var betydelig mindre, men dog altid større end den til Værdierne af L og l svarende Værdi af τ_{min}. Til Kontrol maaltes i begge Tilfælde Værdien af denne sidste Størrelse ved oven paa Rørenden ved C at anbringe en karborundumpudset Messingkugle i direkte Berøring med Vædsken. Gnistlængden l regnes da fra denne Kugle til Anodekuglen A. De saaledes fundne Værdier af τ_{min} afviger ikke maaleligt fra de sædvanlige.

Man maa nøje passe paa, at der ikke fra Anoden A falder Messingkorn eller lignende ned paa Vædskeoverfladen.

Er dette Tilfældet, gaar Forsinkelsen næsten altid ned til τ_{min}.

Ved fortyndet Svovlsyre var der maaske Mulighed for, at Gnistdannelsen fandt Sted ikke mellem Vædskeoverfladen og Anoden, men mellem Tilledningstraaden, der endte 1 à 2 mm under Vædskeoverfladen ved *C*, og derfra direkte til Anoden. En Betragtning af Gnisten gennem et svagt forstorrende Mikroskop viste imidlertid med Sikkerhed, at Gnistdannelsen skete fra Vædskeoverfladen.

Under Gnistudladningen deformeres Vædskens Overflade, idet den midterste Del hæves lidt. Denne Deformation foregaar dog sikkert saa langsomt, at den ikke kommer til at spille nogen Rolle for Forsinkelsens Størrelse; den maatte i modsat Fald jo ogsaa virke i Retning af en Formindskelse af denne.

Ved hver Gnistudladning forurenes Kviksolvoverfladen kendeligt og fornyes Overfladen ikke efter hver Gnist, faas til en vis Grad en med Gnisttallet voksende Forsinkelse.

Ligesom ved rene, polerede Metalkugler er ogsaa disse Vædskekatoder meget følsomme overfor Bestraaling med ultraviolet Lys, idet Straalingen fra en Buelampe i omkring 20 cm Afstand som Regel bringer Forsinkelsen ned til τ_{min}.

Disse Forsøg med Vædskekatoder tyder saaledes bestemt paa, at det er de skarpe Kanter, det kommer an paa, og ikke de rene Flader.

Paa den anden Side viser det sig, at en Fugtning med rent Vand af en ren (karborundumpudset) Katode (Messing) ikke forøger Forsinkelsen, der selv efter Fugtningen kun er lig med τ_{min}. Vi kommer tilbage til dette Spørgsmaal i II. Del af dette Arbejde.

8. De af Gnisterne selv bevirkede Ændringer i Tilstanden af Elektrodernes Overflade. Hertz's Effekt.

a. Gnistudladningens Indvirkning paa rene Elektroder.

Det viser sig, at selve Gnistudladningen virker »forurenende« eller »forsinkende« paa en i Forvejen »ren« Katode. Virkningen af selve Gnisten er dog som Regel ikke stor, naar man anvender den i Fig. 2 viste Opstilling. Dette skyldes i hvert Fald tildels, at den Elektricitetsmængde, der passerer Gnistbanen ved den nævnte Opstilling, kun er ringe.

Man kan undersøge den af selve Gnistudladningerne foraarsagede ekstra Gnistforsinkelse paa følgende Maade: Først bestemmes ved »ren« Katode den minimale Forsinkelse τ_{min}; derefter lader man — uden at ændre noget i Opstillingen og uden Afpudsning af Elektroderne — paa sædvanlig Maade efter hinanden foregaa n Gnistudladninger, idet man lader hengaa saa lang Tid mellem paa hinanden følgende Gnister, at de til Pladen P overførte Ladninger kan udligne sig over Shunten R. Man maaler da atter Forsinkelsen τ_n. Ekstraforsinkelsen, $\tau_g = \tau_n - \tau_{min}$, vil da i Almindelighed vokse noget med Gnisttallet n, men ikke stærkt. Resultaterne af de anstillede Forsøg var i Hovedsagen følgende:

Naar l er meget mindre end L, saaledes at τ_{min} er lille, saa vokser τ_g saa langsomt med n, at en direkte Paavisning er vanskelig, bl. a. fordi Elektroden ogsaa uden Gnistdannelse kan forurenes ved længere Tids Henstand i Luften. For store Værdier af l i Forhold til L — f. Eks. $l = 0{,}8\,L$ til $l = 1{,}0\,L$ — er det derimod let at paavise, at τ_g vokser med n, naar Elektroderne er pudsede med fint Karborundum-

papir. Nøjagtige Tal kan ikke gives; men τ_g kan f. Eks. for $n = 25$ blive lige saa stor som $\tau_{\min}$, den totale Forsinkelse altsaa fordobles. Ved groftpudsede Elektroder kræves under de nævnte Forhold som Regel flere Hundrede Gnister til at opnaa en sikker iagttagelig Værdi af τ_g.

Den omhandlede Maalemetode er dog ikke særlig velegnet til Bestemmelse af Ekstraforsinkelsen τ_g, idet denne først antager større Værdier, naar $\tau_{\min}$ er saa stor, at den falder udenfor det Omraade, indenfor hvilket vi for Tiden kan foretage nogenlunde nøjagtige Maalinger. Vi skal derfor kort omtale en anden Fremgangsmaade til Belysning af disse Forhold, nemlig den af H. Hertz[1] ved Opdagelsen af den foto-elektriske Virkning af det ultraviolette Lys benyttede Opstilling. Denne bestaar i Hovedsagen af en Gnistinduktor, hvis Gnistrum med tilhørende Elektroder kan udsættes for Bestraaling med ultraviolet Lys, f. Eks. fra en elektrisk Gnist eller fra en Lysbue. Som nævnt i Indledningen paaviste Hertz, at Gnisten lettere fremkommer, naar Elektroderne (særlig Katoden) bestraales af ultraviolet Lys, end naar dette ikke er Tilfældet. Andre Forskere har paavist, at det alene er Katoden, det kommer an paa, og at Virkningen fremkommer ved, at det ultraviolette Lys frigør Elektroner fra Katodens Overflade. Endelig har E. Warburg[2] paavist, at det ikke er Gnistspændingen, der nedsættes under Paavirkningen af det ultraviolette Lys, men derimod Gnistforsinkelsen, der formindskes. Denne Opfattelse stemmer godt med de Hertz'ske Forsøg, idet en Formindskelse af Gnistforsinkelsen ved Gnistinduktorens kortvarige Spændingsstød vil bevirke en Forøgelse af den opnaaelige Gnistlængde.

[1] H. Hertz: Wied. Ann. 31, p. 983—1000. 1887.

[2] E. Warburg: Wied. Ann. 59, 1—16. 1896; Wied. Ann. 62, 385—395. 1897.

Nu er det imidlertid i det foregaaende paavist, at Gnistforsinkelsen ved »ren« Katode er saa lille, som den overhovedet kan blive, og dens Værdi formindskes ikke ved Katodens Bestraaling med ultraviolet Lys. Da den af Hertz iagttagne Effekt ifølge det foregaaende uden Tvivl beror paa, at Gnistforsinkelsen nedsættes, saa er der kun den Mulighed tilbage, at de af Hertz og de andre Forskere benyttede Elektroder ikke har været »rene« i den her benyttede Betydning af Ordet. Om dette Spørgsmaal siger Hertz[1]: »Die Pole müssen rein und glatt sein, sind sie verunreinigt oder durch langen Gebrauch stark corrodirt, so versagt wohl die Wirkung«. Hertz fremhæver saaledes, stik imod ovenfor nævnte Antagelse, at Elektroderne netop skal være rene for med Sikkerhed at vise den omtalte Effekt. E. Wiedemann og H. Ebert[2], der først paaviste, at det alene er Katodens Bestraaling, der er afgørende, udtaler sig ikke om Renheden af de af dem benyttede Elektroder, der bestod af 3 mm Platinkugler; men det fremgaar af Forsøgsbeskrivelsen, at der i det højeste undtagelsesvis kan være foregaaet nogen Rensning efter Gennemgangen af et stort Antal Gnister. Der er saaledes ikke nogen Tvivl om, at Elektroderne i det sidste Tilfælde i Almindelighed har været forurenede ved forudgaaende Udladninger og maaske paa anden Maade. Selve den af Hertz givne Beskrivelse af Kuglernes Renhedstilstand tyder egentlig heller ikke paa, at disse har været, hvad vi kalder »rene«. For med Sikkerhed at afgøre dette Spørgsmaal har vi anstillet en Række Forsøg med den Hertz'ske Opstilling, af hvilke nogle skal refereres i det følgende:

Gnistelektroderne var 10 mm Metalkugler. Elektroderne

[1] H. Hertz: l. c. p. 987.

[2] E. Wiedemann u. H. Ebert: Wied. Ann. 33, 241—264. 1888.

var ved Forsøgets Begyndelse rene, karborundumpudsede. Elektrodeafstanden l' indstilledes til at begynde med saa lang, at man var sikker paa ikke at faa Gnist; derefter sattes Gnistinduktoren i Gang, og Elektrodeafstanden formindskedes ganske langsomt indtil for $l' = l_{max}$ den første Gnist viser sig. Som Regel kommer der kun 1 eller nogle faa i denne Stilling. Først naar l' yderligere formindskes til l_1, kommer der yderligere Gnister. Selv i denne nye Stilling viser det sig, at naar der i nogen Tid har fundet Gnistring Sted, bliver Gnisterne efterhaanden sjældnere og sjældnere for til sidst ganske at ophøre. For atter at faa Gnistring maa Elektrodeafstanden yderligere formindskes. Denne Proces kan gentages flere Gange, indtil man tilsidst kommer til en Elektrodeafstand af l_{min}, ved hvilken Gnistringen vedbliver uforandret — i hvert Fald i meget lang Tid. Det ligger i Forholdenes Natur, at Længden l_{min} ikke kan bestemmes med nogen stor Nøjagtighed. Bestemmelsen af l_{max} kan derimod foretages med stor Nøjagtighed.

Som et Eksempel anføres de ved en anden Maalingsrække iagttagne Elektrodeafstande:

$$l_{max} = 5{,}5 \text{ mm}$$
$$l_1 = 5{,}2 \text{ »}$$
$$l_2 = 4{,}8 \text{ »}$$
$$l_{min} = 3{,}5 \text{ »}$$

Udsættes Katoden for Bestraaling af ultraviolet Lys fra en Buelampe, erholder man i alle Tilfælde, selv efter lang Tids forudgaaende Gnistgennemgang, Gnister lige op til $l' = l_{max}$, men heller ikke under nogen Omstændighed for en større Elektrodeafstand, selv ikke naar Elektroderne er rene, karborundumpudsede.

Det viste sig ogsaa her, at det kun kommer an paa,

at Katoden er ren. Naar dette er Tilfældet, er Anodens Tilstand uden Indflydelse.

Disse Forsøg bekræfter saaledes fuldt ud Resultaterne af vore forudgaaende Undersøgelser og viser tillige, at Hertz-Effekten ikke fremkommer, naar der anvendes, hvad vi her kalder en »ren« Katode.

Men Forsøgene beviser tillige, at selve Gnistgennemgangen her i udpræget Grad forurener Elektroderne[1]. Naar dette Fænomen her kommer forholdsvis kraftigere frem end ved de i det foregaaende omtalte Maalinger, ligger dette vistnok i Hovedsagen i følgende to Omstændigheder: 1) Forsinkelserne er ved Forsøgene med den Hertz'ske Opstilling, hvor man arbejder med de med den givne Spænding maksimalt opnaaelige Gnistlængder, i sig selv meget større end ved de tidligere Maalinger; 2) den Elektricitetsmængde, der ved hver enkelt Gnist passerer Gnistbanen, er ligeledes betydelig større end ved Forsøgsopstillingen i Fig. 2.

Det sidst nævnte Forhold kan man delvis ændre ved i Serie med Gnistbanen at indskyde en Kondensator med ganske ringe Kapacitet, men med saa stor Pladeafstand, at Gnisten ikke slaar over i Kondensatoren. Har man paa denne Maade svækket Gnisterne, viser det sig — som det var at vente — at det Antal Gnister, der kræves for at forøge Forsinkelsen i et vist Forhold, bliver desto større, jo mindre Kondensatorens Kapacitet er. Vi kan maaske udtrykke det ved at sige, at jo mindre Kapaciteten er, desto stabilere er Gnistbanen.

Det viser sig ligeledes — i Overensstemmelse med de foran omtalte Maalinger — at Gnistbanen er mere stabil med groft pudset end med fint pudset Katode.

[1] Ogsaa en oprindelig ren Anode, der har været udsat for Gnistring, giver, anvendt som Katode, en forøget Forsinkelse.

Endelig viser det sig, at Stabiliteten er forskellig for forskellige Metaller, idet den vokser i den angivne Rækkefølge: Bly, Tin, Aluminium, Zink, Kobber, Messing, Jern, Platin, Nikkel, Molybdæn, Wolfram.

Ifølge det foregaaende skal en Gnistbane, i hvilken Katoden stadig holdes ren, karborundumpudset, altid give Gnist for $l' = l_{max}$, og det uafhængigt af, om Katoden bestraales med ultraviolet Lys eller ikke. Til at prøve denne Konsekvens anvendte vi den i Fig. 23 viste Opstilling, hvor Elektroderne bestaar af to roterende Messingskiver *A* og *C*, af hvilke Katoden *C* under Rotationen stadig holdes pudset af et Stykke temmelig groft Karborundumpapir *S*. Indskydes denne Gnistbane i den Hertz'ske Opstilling, viser det sig, at Gnisterne ganske regelmæssig bliver ved med at slaa over for $l' = l_{max}$, ganske uafhængig af, om Katoden bestraales eller ikke. En Bestraaling af Katoden med ultraviolet Lys har i dette Tilfælde ingen Indflydelse, hverken paa Gnisthyppigheden eller paa Størrelsen af den maksimale Gnistlængde. Anodens Tilstand spiller som sædvanlig ingen Rolle.

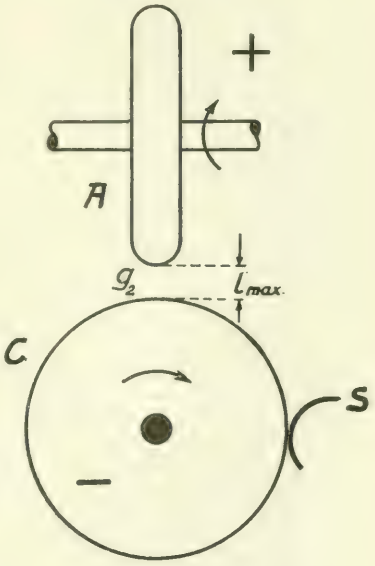


Fig. 23.
Gnistbane med roterende Elektroder. Anode *A* og Katode *C*. Anoden er mikrometrisk indstillelig i Højden. *S* Karborundumpapir.

Forsøgene med Hertz-Effekten har saaledes fuldtud og i enhver Henseende bekræftet vore tidligere Resultater. Det

er samtidig godtgjort, at Hertz-Effekten ikke optræder ved ren, karborundumpudset Katode.

b. Gnistudladningens Indvirkning paa urene Elektroder.

Paa Elektroder, der er forurenede med Olie, Fedt el. lign., er Virkningen af selve Gnistgennemgangen af en noget anden Art. Forholdene vil her ofte stille sig saaledes: Ved første Gnist har Forsinkelsen en høj Værdi, τ'. Maales Forsinkelsen derpaa ved Hjælp af en ny Gnistudladning umiddelbart efter Gennemgangen af den første Gnist, vil den ny Forsinkelse, τ'', hyppig være betydelig mindre end τ' og ofte ikke meget større end τ_{min}. Lader man derimod hengaa længere Tid mellem de to Maalinger, vil i de fleste Tilfælde, naar Elektroderne ikke er meget urene, τ'' ligge oppe i Nærheden af τ'. Er Elektroderne derimod meget urene, vil dog som Regel ogsaa i sidste Tilfælde τ'' være en Del mindre end τ'. Den gamle Iagttagelse, at Gnist Nr. 2 kommer lettere end Gnist Nr. 1, stemmer saaledes med Forholdene ved snavsede Elektroder. — Ved rene Elektroder er, som vi har set foran, det omvendte Tilfældet.

Den af den første Gnist ved snavsede Elektroder bevirkede Formindskelse af Gnistforsinkelsen skyldes ganske sikkert en Forandring af Katodens Overflade ved og omkring Gnistens Udgangspunkt. Forandringen kan maaske, helt eller delvis, skyldes en Forkulning af Fedt- eller Oliehinden paa det paagældende Sted [1].

[1] Den almindeligvis givne Forklaring af, at Gnist 2 kommer lettere end Gnist 1, gaar ud paa, at den af den første Gnist frembragte Ionisation i Gnistrummet delvis holder sig og letter Dannelsen af den næste Gnist. J. S. Townsend (Electricity in Gases, p. 346. 1915) har paavist Usandsynligheden af denne Forklaring. Townsend ser to Muligheder for Forklaringen af dette Forhold, nemlig enten, at den første Gnist for-

Det er en Selvfølge, at der ved Gnistdannelse mellem urene Elektroder kan opstaa en Række Komplikationer, som det ofte vil være vanskeligt eller umuligt at gøre Rede for i alle Enkeltheder. Det er derfor ogsaa kun naturligt, at tidligere paa det Omraade udførte Arbejder, under hvilke man kun i meget ringe Grad eller slet ikke har haft Opmærksomheden henvendt paa Beskaffenheden af Elektrodernes (Katodens) Overflade, indeholder indbyrdes modstridende Resultater.

Ved Sammenligning mellem Resultaterne af tidligere Arbejder og de foran udledede maa det heller ikke glemmes, at saa godt som alle de tidligere Undersøgelser beskæftigede sig med Gnistforholdene ved relativt meget langsomt opvoksende Spænding, hvor Længden af den undersøgte Gnist ligger i Nærheden af den med den benyttede Spænding maksimalt opnaaelige Gnistlængde, medens vi i dette Arbejde i Hovedsagen beskæftiger os med Gnistforsinkelsen i de Tilfælde, hvor Gnistlængden er lille i Sammenligning med den maksimale. De hertil svarende Forsinkelser er som Regel saa smaa, at de ligger langt under det Maaleomraade, man tidligere har været i Stand til at beherske.

R. Norman Campbell[1] er en af de faa, der har ofret Spørgsmaalet om den Indflydelse, Beskaffenheden af Elektrodernes Overflade har paa Gnistforsinkelsen, nogen Opmærksomhed. Hvad vi i det foregaaende kalder Urenhed, der giver Ekstraforsinkelse, kalder han Haardhed og siger

andrer Katodens Overflade paa en saadan Maade, at den i sig selv svage Indflydelse af Dagslyset paa Katoden forøges, eller at selve Luften ændres ved Passagen af den til den første Gnist svarende Strøm. Den første af disse Forklaringer lader sig i hvert Fald ikke anvende her, hvor Forsøgene foregaar i Mørke; den anden Forklaring er paa Forhaand lidet sandsynlig.

[1] R. Norman Campbell: Time-lag in the Spark Discharge. Phil. Mag. (6). Vol. 38, p. 214—230. 1919.

herom følgende: »The cause of "hardness" was connected with some very easily variable surface condition of the plug. It had nothing to do with the geometrical form or material. The hardness was liable to change with the most trivial alterations; it usually seemed much easier to make a soft plug hard than to make a hard plug soft«. (S. 226).

»Hardness is a property of the cathode only. No treatment of the anode will ever change a gap from soft to hard or vice versa..... A gap may thus be hard in one direction but soft in the other.

The circumstances which make a cathode hard are exceedingly various and difficult to define in detail; but their general nature was obvious. Thus a cathode could always be made hard by rubbing it with fine oily emery-paper; it could usually be made soft again by heating to redness in a Bunsen flame..... A freshly turned surface was usually soft. Hardness is therefore due to some adherent film on the surface which usually consists of oily matter; but it seemed that the state of the atmosphere exerted some influence, for on some days it was impossible to make any gap really soft.« (S. 228).

»Two practical hints for abolishing hardness may be given. First it is a good plan to allow a strong spark to pass between the electrodes for a few seconds immediately before observations; second it is a very bad plan to clean electrodes by rubbing with fine emery cloth. Unless the surface is actually pitted, discoloration due to previous discharges is positively an advantage; to rub the surface with fine emery is to rub the "hard" film in rather than to rub it off, and so to prevent its removal by other means.« (S. 230).

Norman Campbell er saaledes fuldt ud klar over, at det først og fremmest er Katodens Renhed, det kommer

an paa. Han har ligeledes paavist, at Urenheden som Regel skyldes Olie eller lignende. Men det er ikke lykkedes ham fuldt ud at klare Forholdene eller at angive en Maade, paa hvilken man altid kan faa en »ren« Elektrode. Udtalelserne om Indvirkningen af en forudgaaende Gnist tyder paa, at de af ham benyttede og som »soft« betegnede Elektroder, ikke har været helt rene. Den ejendommelige Indflydelse af Anodens Overfladebeskaffenhed i de Tilfælde, hvor Katoden ikke er ren, er ligeledes undgaaet hans Opmærksomhed. Men en fuldstændig Klaring af disse Forhold vilde vistnok ogsaa have været en Umulighed med den benyttede Undersøgelsesmetode og overhovedet med de da til Raadighed staaende Hjælpemidler.

9. Gnistforsinkelse ved spidse Elektroder.

I det foregaaende har vi i Hovedsagen kun betragtet Gnistforsinkelser i det simplest mulige Tilfælde, nemlig mellem kugleformede Elektroder, hvis Afstand er mindre end Kugleldiametren, saaledes at Gnistdannelsen foregaar i et omtrent homogent Felt. En Undtagelse herfra danner kun nogle af de ved lavere Tryk foretagne Maalinger.

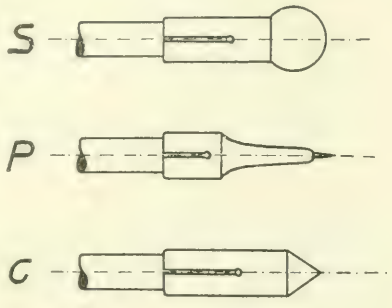


Fig. 24.
Forskellige Elektrodeformer. *S* Kugler, 10 mm i Diameter, *C* Konus og *P* Spids.

Det kan imidlertid i flere Henseender være af Interesse ogsaa at undersøge Gnistforsinkelsen med spidse Elektroder, og vi har derfor foretaget nogle enkelte saadanne Maalinger. De dertil benyttede

Elektrodeformer ses i Fig. 24. *S* er den i Maalegnistbanen sædvanligvis benyttede 10 mm Kugleelektrode af Messing; *C* er en kegleformet Elektrode med en Topvinkel paa ca. 60°; *P* er en Naaleelektrode, hvis yderste Spids bestaar af en Synaal. De nævnte Elektroder er i de følgende Forsøg holdt rene ved Pudsning med Karborundumpapir, der ved *C*- og *P*-Elektroderne var fastgjort paa et plant Træstykke. Vi har bl. a. foretaget en Række Sammenligninger mellem Forsinkelserne i Gnistrum med de forskellige Elektrodeformer, idet Gnistlængden (Elektrodeafstanden) var den samme i alle Tilfælde. Resultaterne af disse Forsøg er opført i nedenstaaende Tabel.

Tabel 3.

Primærgnist $L = 5$ mm; Længde af den undersøgte Gnist $l = 3$ mm; Elektroderne rene.

Katode	Anode	$\tau_{min} \times 10^8$
Kugle *S*	Kugle *S*	10,5 Sek.
Konus *C*	Konus *C*	5,8 »
Spids *P*	Spids *P*	5,6 »
Konus *C*	Kugle *S*	10,3 »
Spids *P*	Kugle *S*	10,3 »
Kugle *S*	Konus *C*	5,8 »
Kugle *S*	Spids *P*	5,6 »

Det fremgaar heraf, at for samme Gnistlængde er de Gnistbaner, der har spidse Anoder, de hurtigste. Derimod har Katodens Form kun ringe Indflydelse paa Forsinkelsens Størrelse.

En bekvemmere Maade at sammenligne de forskellige Elektrodeformer paa er imidlertid følgende: I den i Fig. 2 viste Opstilling benytter man i Gnistmikrometret g_1 to kugleformede Elektroder i den indbyrdes Afstand l_1, i Gnist-

Tabel 4.

Primærgnist $L = 5$ mm. Gnistlængderne l_1 og l_2 giver samme Forsinkelse i Gnistrummene g_1 og g_2 (Se Fig. 2).
Den ankommende Impuls er (med Undtagelse af Nr. 14) altid negativ.
Med Hensyn til Elektrodebetegnelserne S, P og C henvises til Fig. 24.

Nr.	Gnistbane g_1			Gnistbane g_2			Forholdet l_2/l_1	Bemærkninger
	Katode	Anode	l_1	Katode	Anode	l_2		
			mm			mm		
1	Kugle S	Kugle S	1	Spids P	Spids P	1,33	1,33	Instillinger paa samme Forsinkelse kan i disse Tilfælde foretages med stor Sikkerhed.
2	»	»	2	»	»	2,68	1,34	
3	»	»	3	»	»	4,02	1,34	
4	»	»	4	»	»	5,43	1,36	
5	»	»	5	»	»	6,70	1,34	
6	»	»	6	»	»	8,05	1,34	
7	»	»	6,3	»	»	8,43	1,34	
8	»	»	7,45	»	»	9,60	1,29	Angaaende disse Forsøg se Fodnote 1, 2 og 4.
9	»	»	8,90	»	»	12,15	1,36	
10	»	»	3	Kugle S	Spids P	3,99	1,33	Kan bestemmes med stor Sikhed.
11	»	»	5	»	»	6,67	1,33	
12	»	»	6	»	»	8,00	1,33	
13	»	»	8,85	»	»	11,6	1,31	Se Note 2.
14	»	»	8,85	»	»	15,5		Se Note 3.

Note 1. Forsøg 8 giver de største Værdier af l_1 og l_2, for hvilke der kommer Gnist i begge Gnistrum. Bestemmelsen er ret usikker.

Note 2. Forsøgene 9 og 13 giver de absolut største Værdier af l_1 og l_2, der faas, naar det andet Gnistgab aabnes saa meget, at der ingen Udladning finder Sted i dette.

Note 3. I dette Tilfælde var den ankommende Impuls positiv.

Note 4. Synlige Udladninger fremkommer for betydelig højere Værdier af l_2, men en skarp begrænset, stærkt lysende Gnist først for den angivne Længde af Elektrodeafstanden i g_2,

Tabel 5.

Primærgnist $L = 5$ mm. Gnistlængderne l_1 og l_2 giver samme Forsinkelse i Gnistbanerne g_1 og g_2 (Se Fig. 2).
Den ankommende Impuls er altid negativ.

Nr.	Gnistbane g_1			Gnistbane g_2			Forholdet l_2/l_1	Bemærkninger
	Katode	Anode	l_1	Katode	Anode	l_2		
			mm			mm		
1	Kugle S	Kugle S	3	Konus C	Konus C	3,93	1,31	Bestemmelsen
2	»	»	5	»	»	6,55	1,31	sikker.
3	»	»	8,85	»	»	11,08	1,25	Note 1 og 3.
4	»	»	3	Kugle S	Konus C	3,70	1,23	Bestemmelsen
5	»	»	6	»	»	7,30	1,22	sikker.
6	»	»	8,80	»	»	10,6	1,21	Note 1 og 2.
7	»	»	3	Konus C	Kugle S	3,00	1,00	Bestemmelsen
8	»	»	4	»	»	4,15	1,03	ret usikker.
9	»	»	6	»	»	6,40	1,07	
10	»	»	8,80	»	»	9,50	1,08	Note 1 og 4.
11	»	»	2	Spids P	Kugle S	2,00	1,00	Bestemmelsen
12	»	»	3	»	»	3,00	1,00	ret usikker.
13	»	»	4	»	»	4,10	1,03	
15	»	»	5	»	»	5,36	1,07	
16	»	»	6	»	»	6,42	1,07	
17	»	»	8,85	»	»	9,15	1,035	Note 1 og 5.

Note 1. Forsøgene 3, 6, 10 og 17 giver de absolut største Værdier af l_1 og l_2, der faas, naar det andet Gnistgab aabnes saa meget, at der ingen Udladning finder Sted i dette.

Note 2. Udladninger ses ved meget større Værdier af l_2 f. Eks. for $l_2 = 12$ mm; men en Gnist fremkommer først for $l_2 = 10{,}6$ mm.

Note 3. En synlig, ulden, traadformet Udladning fremkommer for meget større Værdier af l_2, men først for $l_2 = 11{,}08$ mm kommer der en skarp begrænset, klar Gnist.

Note 4. For $l_2 = 9{,}75$ mm ses ingen Udladning.

Note 5. Svag Udladning synlig over hele Gnistbanen fra $l_2 = 10$ mm, og fra $l_2 = 9{,}25$ mm en klar Lysprik ved Spidsen.

mikrometret g_2 f. Eks. to Naaleelektroder med en indbyrdes Afstand l_2. Man varierer da paa l_2, indtil Forsinkelserne i de to Gnistbaner bliver lige store, hvad man med stor Sikkerhed kan konstatere ved at anbringe de nærmeste Ender af de to Elektroder A_1 og A_2 i meget ringe Afstand fra hinanden paa den fotografiske Plade. Er de to Forsinkelser lige store, ligger Skillelinien i Midten. Tabellerne 4 og 5 indeholder Resultaterne af en Række saadanne sammenlignende Maalinger mellem kugleformede, koniske og naalespidse Elektroder i forskellige Kombinationer.

Det viser sig overalt, at den Sikkerhed, hvormed denne Sammenligning af Forsinkelsen i en Kugle-Kugle Gnistbane og i en Gnistbane, hvor een eller begge Elektroder er spidse, kan foretages, er meget stor i alle de Tilfælde, hvor der findes en spids Anode (C eller P), men betydelig mindre i de Tilfælde, hvor kun Katoden er spids.

Foruden de ovenfor omtalte Maalinger af de Gnistlængder, l_1 og l_2, der giver samme Forsinkelse, blev der ogsaa i hver Maalingsrække foretaget en Bestemmelse af de maksimale Gnistlængder, der kan opnaas i g_1 og g_2. Denne Bestemmelse foretoges paa to forskellige Maader: (1) Man indstillede baade g_1 og g_2 paa de største Længder, med hvilke der kan opnaas Gnister i begge Gnistgab for samme Udladning. Denne Bestemmelse var dog ret vanskelig og ikke særlig sikker; kun een Maaling er derfor udført paa denne Maade — Nr. 8 i Tabel 4 — og Resultatet stemmer, som man ser, ikke særlig godt med de ad anden Vej fundne. (2) Man fjernede begge Elektroder i det ene Gnistmikrometer og bestemte den største Gnistlængde, der kunde faas i det andet Gnistmikrometer. Denne Bestemmelse foretoges baade for Elektrodekombinationen Kugle-Kugle og for den dermed sammenlignede Elektrodekombination. Resultaterne

af saadanne Bestemmelser er opført i Tabel 4 Nr. 9 og 13, samt i Tabel 5 Nr. 3, 6, 10 og 17.

For Kugle-Kugle opnaaedes under disse Forhold for en Primærgnist $L = 5$ mm en maksimal Gnistlængde, der laa mellem 8,80 og 8,90 mm. Det er naturligt, at denne Værdi af l_1 er større end den tidligere fundne, da der i det foreliggende Tilfælde finder en fuldstændig Reflektion Sted ved den aabne Gnistbane; den reflekterede Bølge vandrer tilbage og en Del af den vil naa til den anden Gnistbane og forhøje dennes Spænding.

Ved spidse Elektroder fremkommer der i mange Tilfælde en lysende Udladning selv for Elektrodeafstande, der ligger langt over de i Tabellerne angivne Værdier af l_2. Disse angiver de største Gnistlængder, for hvilke der under de angivne Forhold fremkommer en skarp begrænset, lysende Gnist. Nærmere Oplysninger herom findes i Tabellerne og de tilhørende Noter.

I alle Tilfælde var de til de undersøgte Gnistbaner ankommende Impulser negative med Undtagelse af Nr. 14 i Tabel 4, hvor den ankommende Impuls var positiv.

Af Resultaterne i Tabellerne 4 og 5 fremgaar følgende:

I alle Tilfælde, hvor Anoden er spids, er Forholdet l_2/l_1 mellem de Gnistlængder, der giver samme Forsinkelse, meget nær konstant for alle Gnistlængder lige op til de maksimalt opnaaelige, saaledes som det fremgaar af Tabel 4 Nr. 1—13 og Tabel 5 Nr. 1—6.

Forholdet l_2/l_1 har meget nær følgende Værdier:

Gnistmikrometer g_2		
Katode	Anode	l_2/l_1
Naalespids	Naalespids	1,34
Kugle	Naalespids	1,33
Konus	Konus	1,31
Kugle	Konus	1,22

Det ses, at Forsinkelsen for en naaleformet Spids som Anode er ret uafhængig af Katodens Form. Dog synes + Spids — Spids for samme Længde at være lidt hurtigere end + Spids — Kugle. Noget lignende gælder koniske Elektroder, kun er den sidstnævnte Forskel større i dette Tilfælde.

Derimod vokser Forholdet l_2/l_1 i de Tilfælde, hvor Anoden er kugleformet og Katoden spids, fra Værdien 1,0 for smaa Gnistlængder til en noget højere for større Gnistlængder. I intet af de undersøgte Tilfælde har Forholdet dog været større end 1,09.

Resultaterne kan derfor sammenfattes saaledes:

For spids Anode er Forsinkelsen kun i ringe Grad — maaske slet ikke — afhængig af Katodens Form.

For kugleformig Anode er Forsinkelsen lidt, — men ogsaa kun lidt — mindre for en spids end for en kugleformig Katode.

Disse Resultater gælder under Forudsætning af, at den ankommende Impuls er negativ. Er den positiv, vil Forholdene ved de usymmetriske Gnistbaner ændre sig noget, saaledes som det fremgaar af Forsøg Nr. 14 i Tabel 4. Der har dog ikke været Lejlighed til at gaa dybere ind paa dette Spørgsmaal.

Den højeste Værdi, vi har fundet for Forholdet mellem de maksimale Gnistlængder for spidse og kugleformede Elektroder, er 1,36, en Værdi, der ligger langt under den, man finder ved langsomt opvoksende Spænding. Saaledes har W. Voege[1] fundet, at sidstnævnte Forhold ligger omkring 3 for de her omhandlede Gnistlængder. Det er meget naturligt, at der findes en saadan Forskel mellem de mak-

[1] W. Voege: Ann. d. Phys. (4). 14. p. 556—568. 1904.

simale Gnistlængder, der ved spidse Elektroder i det ene Tilfælde kan opnaas ved Hjælp af et meget hurtigt opvoksende, men relativt meget kortvarigt Spændingsstod og i det andet Tilfælde for en langsomt opvoksende, vedvarende Spænding. Den store Gnistlængde i sidste Tilfælde skyldes uden Tvivl den gennem Forudladninger bevirkede Ionisation samt Ladningsforskydninger, og Forsinkelsen er her sikkert meget stor, saa stor, at den ligger ganske udenfor det Maaleomraade, indenfor hvilket vi i det foregaaende har arbejdet. Disse store Forsinkelser er bl. a. iagttaget af E. W. Peek jr.[1] og R. Norman Campbell[2].

For skarpe, relativt meget kortvarige Spændingsstød, hvor de foran omtalte, ret langsomme Forandringer i Gnistbanens Tilstand ikke faar Tid til at udvikles, ligger Forholdene, som vist i det foregaaende, ganske anderledes. Her er Forsinkelserne meget nær de samme for alle Former af Elektroder, naar Forholdet mellem Gnistlængderne er lig med Forholdet mellem de maksimalt opnaaelige Gnistlængder. De teoretiske Konsekvenser heraf vil blive omtalt i II. Del af denne Afhandling.

Et Resumé af Resultaterne af de foregaaende Undersøgelser vil ligeledes blive givet i Indledningen til II. Del.

Ved Udførelsen af disse Undersøgelser har Ingeniørerne J. P. Christensen, A. G. Jensen og Chr. Nyholm ydet mig udmærket Assistance. En Del af Udgifterne til Forsøgene er afholdt af en Bevilling fra Carlsbergfonden.

Den polytekniske Læreanstalt, Laboratoriet for Telegrafi og Telefoni. Januar 1922.

[1] F.W. Peek jr.: Dielectric Phenomena in High Voltage Engineering. 1915.
[2] R. Norman Campbell: Phil. Mag. (6). Vol. 38, 214—230. 1919.

Forelagt paa Møderne den 18. Februar 1921 og 24. Marts 1922.
Færdig fra Trykkeriet den 30. Juni 1922.

INDHOLDSFORTEGNELSE.

Side

1. Indledning 3
2. Den anvendte Maalemetode 14
3. Foreløbige Forsøg 21
4. Gnistforsinkelse ved »ren« eller »aktiv« Katode. Den minimale Forsinkelse 25
5. Den minimale Forsinkelses Afhængighed af Lufttrykket. (Forsinkelsen i andre Luftarter) 31
6. Gnistforsinkelse ved urene Elektroder 40
7. Elektrodernes Renhed eller Aktivitet 49
8. De af Gnisterne selv bevirkede Ændringer i Tilstanden af Elektrodernes Overflade. Hertz's Effekt 54
9. Gnistforsinkelse ved spidse Elektroder 63

S
+
760
400
200
100
52
30
20
14,8
10,3
7,3
P
−
+
50 (10)
27 (25)
15 (20)
9 (20)
S
+
6 (7)
4 (10)
2,5 (15)
1,5 (25)
0,9 (35)
0,85 (50)
P
+
6 (20)
4 (25)
2,5 (50)
1,5 (90)
0,9 (120)

P
S
+
−
0,6 (50)
0,31 (50)
0,6 (150)
0,27 (300)
0,1 (360)
0,03 (300)

Q
62
D28
bd. 3-4
Physical &
Applied Sci.
Serials

Danske videnskabernes
selskab, Copenhagen
Matematisk-fysiske
meddelelser

1920-22

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

STORAGE